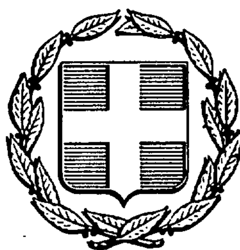


ΕΦΗΜΕΡΙΣ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ
ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑΣ

ΑΘΗΝΑ 24 ΙΟΥΝΙΟΥ 1986 | ΤΕΥΧΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ | ΑΡΙΘΜΟΣ ΦΥΛΛΟΥ 422

ΥΠΟΥΡΓΙΚΕΣ ΑΠΟΦΑΣΕΙΣ & ΕΓΚΡΙΣΕΙΣ

Αριθ. 370/86

Κατάργηση του Π.Δ. 446/83 σε συμμόρφωση προς τις οδηγίες 82/242/ΕΟΚ, 82/243/ΕΟΚ και 86/94/ΕΟΚ, οι οποίες τροποποιούν τις οδηγίες του Συμβουλίου 73/404/ΕΟΚ και 73/405/ΕΟΚ.

(Συνεδρίαση 4.3.1986)

ΓΕΝΙΚΟ ΧΗΜΕΙΟ ΚΡΑΤΟΥΣ
ΑΝΩΤΑΤΟ ΧΗΜΙΚΟ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟ

Έχοντας υπόψη:

1. Το έγγραφο του Γενικού Χημείου του Κράτους αριθ. 200/1986 της Δ/νσης Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος.

2. Τις διατάξεις του άρθρου 1 παρ. 1 και 3 του Ν. 1338/1983 «Εφαρμογή του κοινοτικού δικαίου» (ΦΕΚ 34/τ. Α'/17.3.1983) όπως τροποποιήθηκε και συμπληρώθηκε με το άρθρο 6 του Ν. 1440/1984 «συμμετοχή της Ελλάδος στο κεφάλαιο, στα αποθεματικά και στις προβλέψεις της Ευρωπαϊκής Τράπεζας Επενδύσεων, στο Κεφάλαιο της Ευρωπαϊκής Κοινότητας Άνθρακος και Χάλυβος και του Οργανισμού Εφοδιασμού ΕΥΡΑΤΟΝ» (ΦΕΚ 70/τ. Α/21.5.84).

3. Το εδάφιο δ της παρ. 8 του άρθρου 6 του Νόμου 4328/1929 «περί συστάσεως του Γενικού Χημείου του Κράτους», όπως τροποποιήθηκε και συμπληρώθηκε με τον Α.Ν. 754/1937 (άρθρο 3 παρ. 2 και 3) (ΦΕΚ 247/τ. Α/1937).

4. Το άρθρο 4 του Διατάγματος της 31 Οκτωβρίου 1929 «περί κανονισμού της λειτουργίας και των εργασιών του Ανωτάτου Χημικού Συμβουλίου» (ΦΕΚ 391/τ. Α/31.10.1929).

5. Το Νόμο 115/1975 «περί τροποποιήσεως διατάξεων τινων του Ν. 4328/1929» (ΦΕΚ 172/τ. Α/20.8.1975).

6. Την απόφαση των Υπουργών Προεδρίας και Οικονομικών για αναμόρφωση συλλογικών οργάνων γνωμοδοτικής και αποφασιστικής αρμοδιότητας του Υπουργείου Οικονομικών αριθ. 0.208/181 (ΦΕΚ 214/τ. Β/1982).

7. Την υπ' αριθ. 20862/2.8.85 κοινή απόφαση του Πρωθυπουργού και του Υπουργού Εθνικής Οικονομίας «Ανάθεση αρμοδιοτήτων στους Υφυπουργούς Εθνικής Οικονομίας» (ΦΕΚ 481/τ. Β/2.85), αποφασίζουμε:

Κατάργηση του Π. Δ/τος 446/83, σε συμμόρφωση με τις οδηγίες 82/242/ΕΟΚ, 82/243/ΕΟΚ και 86/94/ΕΟΚ, οι οποίες τροποποιούν τις Οδηγίες του Συμβουλίου 73/404/ΕΟΚ και 73/405/ΕΟΚ.

Άρθρο 1.

Σκοπός της απόφασης αυτής είναι η προσαρμογή της Ελληνικής Νομοθεσίας προς τις Οδηγίες του Συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων 73/404/ΕΟΚ, της 22 Νοεμβρίου 1973 «περί προσεγγίσεως των νομοθεσιών των Κρατών μελών των αναφερομένων στα απορρυπαντικά» και 73/405/ΕΟΚ, της 22 Νοεμβρίου 1973 «περί προσεγγίσεως των νομοθεσιών των Κρατών μελών των αναφερομένων στις μεθόδους ελέγχου της βιοδιασπασιμότητας των ανιονικών τασιενεργών ουσιών» όπως έχουν τροποποιηθεί και συμπληρωθεί με τις Οδηγίες του Συμβουλίου 82/242/ΕΟΚ, 82/243/ΕΟΚ και 86/94/ΕΟΚ.

Άρθρο 2.

ΓΕΝΙΚΕΣ ΔΙΑΤΑΞΕΙΣ

1. Σύμφωνα με την έννοια της απόφασης αυτής σαν απορρυπαντικό εννοείται κάθε προϊόν, του οποίου η σύνθεση έχει ειδικά μελετηθεί για να συμβάλει στην ανάπτυξη των φαινομένων απορρύπανσης και το οποίο περιλαμβάνει κύρια συστικά (τασιενεργά) και γενικά πρόσθετα συστατικά (συνεργιστικά, ενισχυτικά, προσθετικά, υλικά πλήρωσης και άλλα βοηθητικά συστατικά).

2. Απαγορεύεται να διατεθούν στην αγορά και να χρησιμοποιηθούν, απορρυπαντικά, των οποίων η μέση τιμή βιοδιασπασιμότητας των τασιενεργών ουσιών που περιέχουν είναι κάτω του 90% για κάθε μία από τις ακόλουθες κατηγορίες: ανιονικά, κατιονικά, μη ιονικά και αμφολύτες.

Η χρησιμοποίηση τασιενεργών ουσιών με μέση τιμή βιοδιασπασιμότητας όχι μικρότερη του 90% δεν πρέπει να είναι,με τις συνηθισμένες συνθήκες χρησιμοποίησης,επιβλαβής για την υγεία των ανθρώπων ή των ζώων.

3.Δεν είναι δυνατό,για λόγους που αφορούν την βιοδιασπασιμότητα ή τοξικότητα τασιενεργών ουσιών,εφ'όσον πληρούν τους όρους της παρούσας,να περιορισθεί ή να παρ-εμποδισθεί η κυκλοφορία και η χρήση απορρυπαντικών.

4.Η διαπίστωση της κανονικότητας ενός απορρυπαντικού όσον αφορά τη μέση τιμή βιοδιασπασιμότητας του που αναφέρεται στην ανωτέρω παράγραφο 2 διαπιστώνεται με τις μεθόδους ελέγχου που αναφέρονται στο άρθρο 3 για τις ανιονικές τασιενεργές ουσίες και στο άρθρο 4 για τις μη ιονικές καθώς και με τις μεθόδους των άλλων κατηγοριών,που θα καθορισθούν με άλλες αποφάσεις.

Στις εν λόγω μεθόδους λαμβάνεται υπόψη η πιθανότητα ανακρίβειας των μεθόδων και καθορίζονται τα σχετικά όρια ανοχής.

5. α.Εάν διαπιστωθεί βάσει των μεθόδων ελέγχου που αναφέρονται στο ανωτέρω 2 άρθρο παραγρ.4 ότι ένα απορρυπαντικό δεν ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις τις προβλεπόμενες από το άρθρο 2 παραγρ.2,απαγορεύεται με απόφαση του Ανωτάτου Χημικού Συμβουλίου η θέση σε κυκλοφορία και η χρήση αυτού.

β.Σε περίπτωση που αποφασίζεται η απαγόρευση της κυκλοφορίας και η χρήση ενός απορρυπαντικού,το Γενικό Χημείο του Κράτους ενημερώνει αμέσως γι'αυτό το Κράτος μέλος,από το οποίο προέρχεται το προϊόν,καθώς και την Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων,αναφέροντας τους λόγους της απόφασης αυτής και τις λεπτομέρειες των ελέγχων που αναφέρονται στην παράγραφο 5α του άρθρου αυτού.
Στην περίπτωση αυτή τηρείται η διαδικασία του άρθρου 5 της Οδηγίας 73/404/ΕΟΚ.

6.Το Γενικό Χημείο του Κράτους γνωστοποιεί στα άλλα Κράτη μέλη καθώς και στην Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων το ή τα εργαστήριά του που εξουσιοδοτούνται από τον Υπουργό Οικονομικών να πραγματοποιούν τους ελέγχους σύμφωνα με τις μεθόδους αναφοράς που προβλέπονται από το άρθρο 2 παράγραφος 4.

7. α.Στη συσκευασία με την οποία τα απορρυπαντικά φέρονται για πώληση στον καταναλωτή,αναγράφονται με ευανάγνωστα ,ευδιάκριτα και ανεξίτηλα στοιχεία οι ακόλουθες ενδείξεις.

-Η ονομασία του προϊόντος
-Η ονομασία ή η εμπορική επωνυμία και η διεύθυνση ή το κατατεθειμένο σήμα του υπεύθυνου για τη θέση του προϊόντος στην κυκλοφορία.
Οι ίδιες πληροφορίες αναγράφονται σε όλα τα έγγραφα που συνοδεύουν τα απορρυπαντικά τα οποία μεταφέρονται χύμα.

β.Πάνω στη συσκευασία των απορρυπαντικών που μπαίνουν στην κυκλοφορία,αναγράφονται οι ενδείξεις που καθορίζονται στην ανωτέρω παράγραφο στην Ελληνική γλώσσα,ή και στην Ελληνική γλώσσα.

Άρθρο 3

ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΙΜΟΤΗΤΑ ΑΝΙΟΝΙΚΩΝ ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Το άρθρο αυτό αναφέρεται στις μεθόδους ελέγχου της βιοδιασπασιμότητας των ανιονικών τασιενεργών ουσιών που περιέχονται στα απορρυπαντικά που αναφέρονται στο άρθρο 2 παραγρ.1 της παρούσας.

1.Σύμφωνα με τις προδιαγραφές του άρθρου 2 παραγρ.4 της παρούσας απαγορεύεται η διάθεση στην αγορά και η χρησιμοποίηση ενός απορρυπαντικού, αν η μέτρηση του βαθμού της βιοδιασπασιμότητας των ανιονικών τασιενεργών συστατικών του απορρυπαντικού αυτού δίνει ποσοστό κατώτερο από 80%.Η μέτρηση αυτή εκτελείται σύμφωνα με μία από τις ακόλουθες μεθόδους:

- τη μέθοδο του ΟΟΣΑ,η οποία δημοσιεύθηκε στην τεχνική έκθεση του ΟΟΣΑ της 11ης Ιουνίου 1976 "Πρόταση μεθόδου προσδιορισμού της βιοδιασπασιμότητας των τασιενεργών ουσιών που χρησιμοποιούνται στα συνθετικά απορρυπαντικά".
- τη μέθοδο που ισχύει στη Γερμανία,η οποία καθιερώθηκε με τον κανονισμό "VERORDNUNG UBER DIE ABBAUBARKEIT ANIONISCHER UND NICHTIONISCHER GRENZFLACHENAKTIVER STOFFE IN WASCH UND REINIGUNGSMITTELN" της 30ης Ιανουαρίου 1977,που δημοσιεύθηκε στο BUNDESGECETZBLATT 1977,μέρος Ι,σ.244
-όπως περιγράφεται στον κανονισμό για την τροποποίηση του παραπάνω κανονισμού,της 18ης Ιουνίου 1980,που δημοσιεύθηκε στο BUNDESGESETZBLATT 1980,μέρος Ι,σ.706,
τη μέθοδο που ισχύει στη Γαλλία,η οποία εγκρίθηκε με το διάταγμα της 28ης Δεκεμβρίου 1977,που δημοσιεύθηκε στο JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE FRANCAISE της 18ης Ιανουαρίου 1978,σ.514 και 515,και με το πειραματικό πρότυπο Τ 73-260,Ιούνιος 1981,έκδοση της ASSOCIATION FRANCAISE DE NORMALISATION (AFNOR),
-τη μέθοδο που ισχύει στο Ηνωμένο Βασίλειο με την ονομασία "POROUS POT TEST",η οποία περιγράφεται στην Τεχνική Έκθεση αριθ.70(1978) του WATER RESEARCH CENTRE.

2.Κατά τη διαδικασία που προβλέπεται στο άρθρο 2 παράγραφος 5β της παρούσας,η γνώμη του εργαστηρίου σ'ότι αφορά τις ανιονικές τασιενεργές ουσίες πρέπει να βασίζεται στη μέθοδο αναφοράς ("επιβεβαιωτική δοκιμή") που περιγράφεται στο παράρτημα 1 της παρούσας Απόφασης.

Άρθρο 4

ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΙΜΟΤΗΤΑ ΜΗ ΙΟΝΙΚΩΝ ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

1.Το άρθρο αυτό αναφέρεται στις μεθόδους ελέγχου της βιοδιασπασιμότητας των μη ιονικών τασιενεργών ουσιών οι οποίες υπάρχουν στα απορρυπαντικά στο άρθρο 2 παραγρ.1 της παρούσας.

Σύμφωνα με τις προδιαγραφές του άρθρου 2 παραγρ.4 της παρούσας απαγορεύεται η διάθεση στην αγορά και η χρήση ενός απορρυπαντικού αν η μέτρηση του βαθμού βιοδιασπασιμότητας των μη ιονικών τασιενεργών συστατικών του απορρυπαντικού αυτού δίδει ποσοστό κατώτερο από 80%.
Η μέτρηση αυτή γίνεται με μία από τις ακόλουθες μεθόδους:

- τη μέθοδο του ΟΟΣΑ,η οποία δημοσιεύθηκε στην τεχνική έκθεση του ΟΟΣΑ της 11ης Ιουνίου 1976 "Πρόταση μεθόδου προσδιορισμού της βιοδιασπασιμότητας των τασιενεργών ουσιών που χρησιμοποιούνται στα συνθετικά απορρυπαντικά",
- τη μέθοδο που ισχύει στη Γερμανία,η οποία καθιερώθηκε με τον κανονισμό "VERORDNUNG UBER DIE ABBAUBARKEIT ANIONISCHER UND NICHTIONISCHER GRENZFLACHENAKTIVER STOFFE IN WASCH UND REINIGUNG-SMITTELN" της 30ης Ιανουαρίου 1977,που δημοσιεύθηκε στο BUNDESGESETZBLATT 1977,μέρος Ι,σ.244-όπως περιγράφεται στον κανονισμό για την τροποποίηση του παραπάνω κανονισμού, της 18ης Ιουνίου 1980,που δημοσιεύθηκε στο BUNDESGESETZBLATT 1980,μέρος Ι,σ.706,
- τη μέθοδο που ισχύει στη Γαλλία,η οποία εγκρίθηκε με το διάταγμα της 28ης Δεκεμβρίου 1977,που δημοσιεύθηκε στο JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE FRANCAISE της 18ης Ιανουαρίου 1978, και με το πειραματικό πρότυπο Τ 73-270 Μάρτιος 1974,έκδοση της ASSOCIATION FRANCAISE DE NORMALISATION (AFNOR),
- τη μέθοδο που ισχύει στο Ηνωμένο Βασίλειο με την ονομασία "POROUS POT TEST",η οποία περιγράφεται στην Τεχνική Έκθεση αριθ.70 (1978) του WATER RESEARCH CENTRE.

2.Κατά τη διαδικασία που προβλέπεται στο άρθρο 2 παραγραφος 5β της παρούσας η γνώμη του εργαστηρίου σ'ότι αφορά τις μη ιονικές τασιενεργές ουσίες πρέπει να βασίζεται στη μέθοδο αναφοράς ("επιβεβαιωτική δοκιμή") που περιγράφεται στο παράρτημα ΙΙ της παρούσας απόφασης.

3. Μέχρι τις 31 Δεκεμβρίου 1989.
Τα ακόλουθα προϊόντα εξαιρούνται από τους όρους του άρθρου 2 παραγρ. 2 πρώτο εδάφιο της παρούσας :

α) Προϊόντα προσθήκης οξειδίων,αλκενίων σε αλκοόλες, αλκυλοφαινόλες, γλυκόλες, πολυόλες, λιπαρά οξέα, αμίδια ή αμίνες, τα οποία δημιουργούν λίγο αφρό και τα οποία χρησιμοποιούνται σε προϊόντα πλυντηρίων πιάτων.

β) αιθέρες των αλκυλίων και των αλκυλαρυλοπολυγλυκολών, δεσμευμένοι στο τέλος της ανθρακαλύσου και ανθεκτικοί στα αλκάλια, και ουσίες των τύπων του σημείου α) που χρησιμοποιούνται σε προϊόντα καθαρισμού προοριζόμενα για τις βιομηχανίες τροφίμων, ποτών και μεταλλουργίας.

4. Η ανωτέρω παράγραφος 3 εφαρμόζεται στις προαναφερόμενες μη ιονικές τασιενεργές ουσίες που διατίθενται στην αγορά μετά τις 30 Σεπτεμβρίου 1983 μόνο άν οι ουσίες αυτές έχουν βαθμό βιοδιασπασιμότητας μεγαλύτερο απ'ότι οι υπάρχουσες ουσίες που προορίζονται για την ίδια χρήση.

5. Η χρήση των μη ιονικών τασιενεργών ουσιών που αποτελούν αντικείμενο προσωρινής παρεκκλίσεως και αναφέρονται στις παραγράφους 3 και 4 δεν πρέπει να είναι, υπό κανονικές συνθήκες χρήσεως, βλαβερή για την υγεία των ανθρώπων ή των ζώων.

Ά ρ θ ρ ο 5

Με πρόστιμο από 20.000 μέχρι 500.000 δρχ. τιμωρούνται με Απόφαση του οικείου Νομάρχη οι παραβάτες των διατάξεων της παρούσας Απόφασης. Τα πρόστιμα που προβλέπονται από το άρθρο αυτό επιβάλλονται μόνον εφόσον οι εξηγήσεις που θα κληθεί να παράσχει ο εγκαλούμενος στην Αρμόδια Αρχή δεν κριθούν ικανοποιητικές.

Ά ρ θ ρ ο 6

Η εφαρμογή των διατάξεων της παρούσας ανατίθεται στο Υπουργείο Οικονομικών-Γενικό Χημείο Κράτους.

Ά ρ θ ρ ο 7

Τα παραρτήματα των οδηγιών 82/242, 82/243 και 86/94 προσαρτώνται και αποτελούν αναπόσπαστο μέρος της παρούσης.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΑΝΙΟΝΙΚΩΝ ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Μέθοδος άναφορᾶς (ἐπιβεβαιωτική δοκιμή)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1. **Ὁρισμός**

Κατά τήν ἔννοια τῆς παρούσας απόφασης ἀνιονικές τασιενεργοί οὐσίες εἶναι οἱ τασιενεργοί οὐσίες πού, ἔπειτα ἀπό διέλευση ἀπό κατιονικούς καί ἀνιονικούς ἀνταλλάκτες ἰόντων, διαχωρίζονται μέ κλασματική ἔκλουση καί προσδιορίζονται ὡς οὐσίες πού ἀντιδροῦν μέ τό κυανοῦν τοῦ μεθυλενίου (MBAS) σύμφωνα μέ τή μέθοδο ἀναλύσεως πού περιγράφεται στό κεφάλαιο 3.

1.2. **Ἀναγκαῖος ἐξοπλισμός**

Ἡ μέθοδος μετρήσεως βασίζεται στή χρησιμοποίηση τῆς ἐγκαταστάσεως ἐνεργοποιημένης ἰλύος, ἡ ὁποία παρίσταται στό σχῆμα 1 καί λεπτομερέστερα στό σχῆμα 2.

Ὁ ἐξοπλισμός ἀποτελεῖται ἀπό δοχεῖο ἀποθηκεύσεως A γιά συνθετικό λύμα, δοσιμετρική ἀντλία B, δοχεῖο ἀερισμοῦ C, δοχεῖο μεταγγίσεως ἰλύος D, ἀεραντλία E γιά ἀνακύκλωση τῆς ἐνεργοποιημένης ἰλύος καί δοχεῖο F γιά συλλογή τοῦ μετά τήν κατεργασία ἐκκρέοντος ὑγροῦ.

Τά δοχεῖα A καί F πρέπει νά εἶναι κατασκευασμένα ἀπό γυαλί ἤ κατάλληλο πλαστικό καί νά ἔχουν χωρητικότητα τουλάχιστον 24 λίτρων. Ἡ ἀντλία B πρέπει νά ἐξασφαλίζει τήν κανονική τροφοδοσία τοῦ δοχείου ἀερισμοῦ μέ συνθετικό λύμα. Τό δοχεῖο τοῦτο, κατά τή διάρκεια κανονικῆς λειτουργίας, πρέπει νά περιέχει 3 λίτρα μίγματος. Πορῶδες γυάλινο ἐξάρτημα ἀερισμοῦ G πρέπει νά εἶναι ἀναρτημένο στό ἐσωτερικό τοῦ δοχείου C, στήν κορυφή τοῦ κώνου. Ἡ ποσότητα τοῦ ἀέρα ἡ ὁποία διοχετεύεται ἀπό τό ἐξάρτημα ἀερισμοῦ G πρέπει νά μετριέται μέ τή βοήθεια μετρητῆ ροῆς H.

1.3. **Συνθετικό λύμα**

Γιά τή δοκιμή αὐτή χρησιμοποιεῖται συνθετικό λύμα.

Διαλύονται τά ἑξῆς, κατά λίτρο νεροῦ τῆς βρύσης:

— 160 mg πεπτόνη,
— 110 mg ἐκχύλισμα κρέατος,
— 30 mg οὐρία ($CO(NH_2)_2$),
— 7 mg χλωριοῦχο νάτριο ($NaCl$),
— 4 mg χλωριοῦχο ἀσβέστιο ($CaCl_2.2H_2O$),
— 2 mg θειικό μαγνήσιο ($MgSO_4.7H_2O$),
— 28 mg μονόξινο φωσφορικό κάλιο (K_2HPO_4),
— 20 ± 2 mg MBAS.

Ἡ MBAS παραλαμβάνεται ἀπό τό δοκιμαζόμενο προϊόν μέ τή μέθοδο τοῦ κεφαλαίου 2. Τό συνθετικό λύμα παρασκευάζεται καθημερινά.

1.4. **Παρασκευή τῶν δειγμάτων**

1.4.1. Οἱ ἁπλές τασιενεργοί οὐσίες μποροῦν νά ἐξετάζονται ὅπως ἔχουν. Προκειμένου νά παρασκευασθεῖ τό συνθετικό λύμα (1.3), πρέπει νά προσδιορίζεται ἡ περιεκτικότητα σέ MBAS.

1.4.2. Τά σύνθετα προϊόντα ὑφίστανται ἀνάλυση γιά τόν προσδιορισμό τῆς περιεκτικότητάς τους σέ MBAS καί σαπούνι. Γίνεται ἐκχύλιση μέ ἀλκοόλη καί διαχωρισμός τῆς MBAS (βλ. κεφάλαιο 2). Ἡ περιεκτικότητα τοῦ ἐκχυλίσματος σέ MBAS πρέπει νά εἶναι γνωστή προκειμένου νά παρασκευασθεῖ τό συνθετικό λύμα.

1.5. **Λειτουργία τῆς ἐγκαταστάσεως**

Ἀρχικά γεμίζεται μέ συνθετικό λύμα τό δοχεῖο ἀερισμοῦ C καί τό δοχεῖο μεταγγίσεως τῆς ἰλύος D. Τό δοχεῖο D πρέπει νά στερεώνεται στό κατάλληλο ὕψος, ὥστε ὁ περιεχόμενος ὄγκος στό δοχεῖο ἀερισμοῦ C νά εἶναι 3 λίτρα. Εἰσάγονται 3 ml δευτερεύοντα λύματα καλῆς ποιότητος, πού παρελήφθησαν πρόσφατα ἀπό ἐγκατάσταση κατεργασίας ὑδρολυμάτων, κυρίως οἰκιακῶν. Τά λύματα πρέπει νά διατηροῦνται σέ ἀερόβιες συνθῆκες κατά τό διάστημα πού μεσολαβεῖ ἀπό τή δειγματοληψία ὥς τή χρήση. Τίθεται ἔπειτα σέ λειτουργία τό σύστημα ἀερισμοῦ C, ἡ ἀεραντλία E καί ἡ δοσιμετρική ἀντλία B. Τό συνθετικό λύμα πρέπει νά διέρχεται διά τοῦ δοχείου ἀερισμοῦ C μέ ρυθμό 1 λίτρου ἀνά ὥρα, πράγμα τό ὁποῖο συνεπάγεται μέσο χρόνο κατακρατήσεως τρεῖς ὧρες.

Ἡ ταχύτητα ἀερισμοῦ πρέπει νά ρυθμίζεται κατά τρόπο ὥστε τό περιεχόμενο τοῦ δοχείου C νά βρίσκεται συνεχῶς ἐν αἰωρήσει καί τό διαλελυμένο ὀξυγόνο νά ἀνέρχεται τουλάχιστον σέ 2 mg ἀνά λίτρο. Ὁ ἀφρισμός πρέπει νά ἐμποδίζεται μέ κατάλληλα μέσα. Παράγοντες παρεμποδίσεως τοῦ ἀφρισμοῦ, οἱ ὁποῖοι δροῦν ἀνασταλτικά στήν ἐνεργοποιημένη ἰλύ ἤ περιέχουν MBAS, δέν πρέπει νά χρησιμοποιοῦνται. Ἡ λειτουργία τῆς ἀεραντλίας E πρέπει νά ρυθμίζεται ὥστε ἡ ἐνεργοποιημένη ἰλύς νά ἀνακυκλώνεται συνεχῶς καί κανονικά ἀπό τό δοχεῖο μεταγγίσεως D στό δοχεῖο ἀερισμοῦ C. Ἡ ἰλύς πού συσσωρεύεται γύρω ἀπό τήν κορυφή τοῦ δοχείου ἀερισμοῦ C, στή βάση τοῦ δοχείου μεταγγίσεως D ἤ στό κύκλωμα κυκλοφορίας πρέπει νά ἐπαναφέρεται στήν κυκλοφορία τουλάχιστον μία φορά τήν ἡμέρα μέ τή βοήθεια ψήκτρας ἤ ἄλλου κατάλληλου μέσου. Ἄν ἡ ἰλύς δέν κατακαθίζει, μπορεῖ νά αὐξηθεῖ ἡ περιεκτικότητά της μέ διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου 5 % προστιθέμενο κατά μικρά ποσά (2 ml). Ἄν εἶναι ἀπαραίτητο, ἡ προσθήκη ἐπαναλαμβάνεται.

Τό ὑγρό πού ἐκρέει ἀπό τό δοχεῖο μεταγγίσεως D συλλέγεται στό δοχεῖο F ἐπί 24 ὧρες καί ἀκολούθως λαμβάνεται δεῖγμα του μετά ἀπό ὁμογενοποίηση τοῦ μίγματος. Κατόπιν τό δοχεῖο F πρέπει νά καθαρίζεται ἐπιμελῶς.

1.6. **Ἔλεγχος τῆς συσκευῆς μετρήσεως**

Ἡ περιεκτικότητα τοῦ συνθετικοῦ λύματος σέ MBAS (σέ mg/l) προσδιορίζεται ἀμέσως πρίν χρησιμοποιηθεῖ.

Ἡ περιεκτικότητα σέ MBAS (σέ mg/l) τοῦ ὑγροῦ πού συλλέγεται ἀνά 24ωρο στό δοχεῖο F πρέπει νά προσδιορίζεται μέ τήν ἴδια ἀναλυτική μέθοδο, ἀμέσως μετά τή συλλογή, ἀλλιῶς τά δείγματα πρέπει νά διατηροῦνται κατά προτίμηση κατεψυγμένα. Ἡ συγκέντρωση πρέπει νά προσδιορίζεται μέ ἀκρίβεια 0,1 mg/l MBAS.

Πρός ἔλεγχο τῆς ἀποτελεσματικότητας τῆς μεθόδου, προσδιορίζεται τουλάχιστον δύο φορές τήν ἑβδομάδα τό χημικῶς ἀπαιτούμενο ὀξυγόνο (DCO) ἤ ὁ διαλυμένος ὀργανικός ἄνθρακας (COD) τοῦ ὑγροῦ πού συσσωρεύεται στό δοχεῖο F ὕστερα ἀπό διήθηση μέ ὑαλοβάμβακα, καί τοῦ διηθημένου συνθετικοῦ λύματος πού ἀποθηκεύεται στό δοχεῖο A.

Ἡ ἐλάττωση τοῦ DCO ἤ τοῦ COD πρέπει νά σταθεροποιεῖται ὅταν ἐπιτυγχάνεται περίπου κανονική ἡμερήσια διάσπαση τῆς MBAS, δηλαδή στό τέλος τῆς ἀρχικῆς περιόδου, ὅπως φαίνεται στό σχῆμα 3.

Ἡ περιεκτικότητα σέ ἀνόργανη ξηρά οὐσία τῆς ἐνεργοποιημένης ἰλύος τοῦ δοχείου ἀερισμοῦ πρέπει νά προσδιορίζεται δύο φορές τήν ἑβδομάδα (σέ g/l). Ἐάν εἶναι μεγαλύτερη ἀπό 2,5 g/l, πρέπει νά ἀπομακρύνεται ἡ περίσσεια τῆς ἐνεργοποιημένης ἰλύος.

Ἡ δοκιμή τῆς βιοδιασπασιμότητας πραγματοποιεῖται σέ θερμοκρασία δωματίου, ἡ ὁποία πρέπει νά εἶναι σταθερή καί νά διατηρεῖται ἀνάμεσα σέ 292 καί 297 K (19-24 °C).

1.7. **Ὑπολογισμός τῆς βιοδιασπασιμότητας**

Τό ποσοστό διασπάσεως τῆς MBAS πρέπει νά ὑπολογίζεται καθημέρα βάσει τῆς περιεκτικότητας σέ MBAS, σέ mg/l, τοῦ συνθετικοῦ λύματος καί τοῦ ἀντίστοιχου ὑπερχειλίζοντος ὑγροῦ, τό ὁποῖο συλλέγεται στό δοχεῖο F. Οἱ λαμβανόμενες ἔτσι τιμές διασπάσεως πρέπει νά παρίστανται γραφικῶς, ὅπως στό σχῆμα 3.

Ἡ βιοδιασπασιμότητα τῆς MBAS ὑπολογίζεται ὡς ὁ ἀριθμητικός μέσος ὅρος τῶν λαμβανομένων τιμῶν κατά τίς 21 ἡμέρες πού ἀκολουθοῦν τήν ἀρχική περίοδο λειτουργίας καί κατά τή διάρκεια τῶν ὁποίων ἡ διάσπαση πρέπει νά εἶναι κανονική καί ἡ λειτουργία τῆς ἐγκαταστάσεως ὁμαλή. Σέ καμιά περίπτωση, ἡ διάρκεια τῆς ἀρχικῆς περιόδου προσαρμογῆς δέν πρέπει νά ὑπερβαίνει τίς ἕξι ἑβδομάδες.

Οἱ καθημερινοί βαθμοί βιοδιασπασιμότητας πρέπει νά ὑπολογίζονται μέ ἀκρίβεια 0,1 %, ἀλλά τό τελικό ἀποτέλεσμα ὑπολογίζεται μέ ἀκρίβεια μονάδος.

Σέ μερικές περιπτώσεις, ἐπιτρέπεται ἡ ἐλάττωση τῆς συχνότητας τῆς δειγματοληψίας, ἀλλά γιά τόν ὑπολογισμό τοῦ μέσου ὅρου πρέπει νά χρησιμοποιοῦνται τουλάχιστον 14 ἡμερήσια ἀποτελέσματα μετρημένα κατά τή διάρκεια τῶν 21 ἡμερῶν πού ἀκολουθοῦν τήν ἀρχική περίοδο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΠΡΟΣ ΕΛΕΓΧΟ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

2.1. **Προκαταρκτικές σημειώσεις**

2.1.1. *Κατεργασία τῶν δειγμάτων*

Ἡ κατεργασία τῶν ἀνιονικῶν τασιενεργειῶν οὐσιῶν καί τῶν ἀπορρυπαντικῶν, ἡ ὁποία προηγεῖται τοῦ καθορισμοῦ τῆς βιοδιασπασιμότητας μέ τήν ἐπιβεβαιωτική δοκιμή, εἶναι ἡ ἀκόλουθη:

Προϊόντα	Κατεργασία
Ἀνιονικές τασιενεργοί οὐσίες	Καμία
Ἀπορρυπαντικά	Ἀλκοολική ἐκχύλιση καί, στή συνέχεια, διαχωρισμός μέ ἀνταλλαγή ἰόντων καί μέ κλασματική ἔκλουση μέ ἀνταλλάκτη ἀνιόντων

Σκοπός τῆς ἀλκοολικῆς ἐκχυλίσεως εἶναι ἡ ἀπομάκρυνση τῶν ἀδιάλυτων καί ἀνόργανων συστατικῶν τοῦ προϊόντος τοῦ ἐμπορίου, τά ὁποῖα σέ μερικές περιπτώσεις μποροῦν νά διαταράξουν τή δοκιμή τῆς βιοδιασπασιμότητας.

2.1.2. *Διαδικασία ἀνταλλαγῆς ἰόντων*

Γιά νά εἶναι ἀκριβεῖς οἱ δοκιμές τῆς βιοδιασπασιμότητας, πρέπει νά ἀπομονώνονται καί νά χωρίζονται τά ἀνιονικά τασιενεργά συστατικά ἀπό τό σαπούνι καί ἀπό τίς μή ἰονικές καί κατιονικές τασιενεργούς οὐσίες.

Τό ἀποτέλεσμα αὐτό ἐπιτυγχάνεται χάρη στήν ἐφαρμογή μιᾶς τεχνικῆς ἀνταλλαγῆς ἰόντων πού χρησιμοποιεῖ μακροπορώδη ρητίνη ἀνταλλάκτρια ἀνιόντων καί κατάλληλο ἐκλουστικό μέσο, πού ἐπιτρέπει τήν κλασματική ἔκλουση. Τό σαπούνι καί οἱ ἀνιονικές καί μή ἰονικές τασιενεργοί οὐσίες ἀπομονώνονται ἔτσι μέ μία μόνο ἐνέργεια.

2.1.3. *Ἀναλυτικός ἔλεγχος*

Ἀφοῦ ὁμογενοποιηθεῖ τό δεῖγμα, ἡ περιεκτικότητα ἀπορρυπαντικοῦ σέ ἀνιονικές τασιενεργούς οὐσίες προσδιορίζεται σύμφωνα μέ τήν ἀναλυτική μέθοδο πού ἀφορᾶ τήν MBAS. Ἡ περιεκτικότητα σέ σαπούνι καθορίζεται μέ κατάλληλη μέθοδο. Ἡ ἀνάλυση αὐτή τοῦ προϊόντος εἶναι ἀπαραίτητη γιά τόν ὑπολογισμό τῶν ποσοτήτων πού ἀπαιτοῦνται γιά τήν παρασκευή τῶν κλασμάτων πού προορίζονται γιά τίς δοκιμές τῆς βιοδιασπασιμότητας.

Ἡ ποσοτική ἐκχύλιση δέν εἶναι ἀναγκαία· ὡστόσο, ἐκχυλίζονται τουλάχιστον 80 % τῶν ἀνιονικῶν τασιενεργῶν οὐσιῶν. Συνήθως ἐπιτυγχάνεται ποσοστό 90 % καί περισσότερο.

2.2. **'Αρχή**

'Από όμογενές δεΐγμα (σκόνες, πολτούς ή κατάλοιπα έξατμισμένων ύγρών) λαμβάνεται αίθανολικό έκχύλισμα, τό όποίο περιέχει τίς τασιενεργούς ούσίες, τό σαπούνι καί άλλα άλκοολοδιαλυτά συστατικά τοῦ δείγματος τοῦ άπορρυπαντικοῦ.

Τό αίθανολικό έκχύλισμα έξατμίζεται μέχρι ξηροῦ καί διαλύεται σέ μίγμα ίσοπροπανόλης/νεροῦ. Τό διάλυμα πού προκύπτει περνᾶ άπό μικτή διάταξη ίσχυρῶς όξινου άνταλλάκτη κατιόντων καί μακροπορώδους άνταλλάκτη άνιόντων, σέ θερμοκρασία 323 K (50 °C). Ή ύψηλή αύτή θερμοκρασία έμποδίζει τήν καθίζηση τῶν λιπαρῶν όξέων σέ όξινο περιβάλλον.

Οί μή ίονικές τασιενεργές ούσίες παραμένουν στό άπόρρυμα.

Τά λιπαρά όξέα τοῦ σαπουνιοῦ διαχωρίζονται μέ έκλουση, μέ αίθανόλη, πού περιέχει διοξείδιο τοῦ άνθρακα. Μέ τόν τρόπο αύτόν, οί άνιονικές τασιενεργοί ούσίες λαμβάνονται ώς άλατα άμμωνίου μέ έκλουση, μέ διάλυμα όξινου άνθρακικοῦ άμμωνίου, σέ μίγμα ίσοπροπανόλης/νεροῦ. Τά άλατα αύτά τοῦ άμμωνίου χρησιμοποιοῦνται γιά τή δοκιμή τής διασπασιμότητας.

Οί κατιονικές τασιενεργοί ούσίες, πού μπορεί νά διαταράξουν τή δοκιμή τής διασπασιμότητας καί τήν άναλυτική διαδικασία, άπομακρύνονται άπό τόν άνταλλάκτη κατιόντων πού βρίσκεται πάνω άπό τόν άνταλλάκτη τῶν άνιόντων.

2.3. **Χημικές ούσίες καί συσκευές**

2.3.1. 'Απιονισμένο νερό.

2.3.2. Αίθανόλη 95 % κατ' όγκον (C_2H_5OH) (έπιτρέπεται νά περιέχει μεθυλαιθυλοκετόνη ή μεθανόλη ώς μετουσιωτικό).

2.3.3. Μίγμα ίσοπροπανόλης/νεροῦ (50/50 κατ' όγκον):

— 50 μέρη όγκου ίσοπροπανόλης ($CH_3CHOH.CH_3$), καί
— 50 μέρη όγκου νεροῦ (2.3.1).

2.3.4. Αίθανολικό διάλυμα διοξειδίου τοῦ άνθρακα (περιεκτικότητα σέ CO_2 περίπου 0,1 %): διοχετεύεται έπί 10 λεπτά διοξείδιο τοῦ άνθρακα (CO_2) μέσα άπό αίθανόλη (2.3.2), μέσω σωλήνα πού έχει στήν άκρη του δίσκο άπό έσμυρισμένο γυαλί. Τό διάλυμα πρέπει νά παρασκευάζεται άμέσως πρίν χρησιμοποιηθεί.

2.3.5. Διάλυμα όξινου άνθρακικοῦ άμμωνίου (60/40 κατ' όγκον): 0,3 mol NH_4HCO_3 σέ 1 000 ml μίγματος ίσοπροπανόλης/νεροῦ, άποτελουμένου άπό 60 μέρη όγκου ίσοπροπανόλης καί 40 μέρη όγκου νεροῦ (2.3.1).

2.3.6. 'Ανταλλάκτης κατιόντων (ΚΑΤ), ίσχυρά όξινος, άνθεκτικός στήν άλκοόλη (50-100 mesh).

2.3.7. 'Ανταλλάκτης άνιόντων (ΑΑΤ), μακροπορώδης, Merck Lewatit, MP 7080 (70-150 mesh), ή ίσοδύναμος.

2.3.8. Ύδροχλωρικό όξύ (10 % HCl κατά βάρος).

2.3.9. Σφαιρική φιάλη 2 000 ml μέ κωνικό στόμιο άπό έσμυρισμένο γυαλί καί ψυκτήρα έπαναφορᾶς.

2.3.10. Χωνί διηθήσεως διαμέτρου 90 mm, πού νά μπορεί νά θερμαίνεται, γιά χάρτινους ήθμούς.

2.3.11. Φιάλη κενοῦ 2 000 ml.

2.3.12. Στήλες άνταλλακτῶν μέ θερμαντικό χιτώνα καί στρόφιγγα: έσωτερικός σωλήνας διαμέτρου 60 mm καί ύψους 450 mm (σχήμα 4).

2.3.13. Ύδρόλουτρο.

2.3.14. Πυραντήριο κενοῦ.

2.3.15. Θερμοστάτης.

2.3.16. Περιστροφικός έξαερωτήρας.

2.4. **Παρασκευή τοῦ έκχυλίσματος καί χωρισμός τῶν μή ίονικῶν δραστικῶν ούσιῶν**

2.4.1. *Παρασκευή τοῦ έκχυλίσματος*

Ή ποσότητα τασιενεργῶν ούσιῶν πού άπαιτεῖται γιά τή δοκιμή τής βιοδιασπασιμότητας είναι περίπου 50 g MBAS.

Κανονικά ή πρός έκχύλιση ποσότητα τοῦ προϊόντος δέν ύπερβαίνει τά 1 000 g, άλλά είναι δυνατό νά χρειαστεί νά έκχυλιστοῦν συμπληρωματικές ποσότητες δείγματος.

Γιά πρακτικούς λόγους, 5 000 g είναι στίς περισσότερες περιπτώσεις τό άνώτατο όριο κατά τήν παρασκευή έκχυλισμάτων γιά τή δοκιμή τής βιοδιασπασιμότητας. Ή πείρα έχει δείξει ότι είναι προτιμότερη ή χρησιμοποίηση ένός άριθμοῦ μικρῶν έκχυλίσεων άπό μιά μεγάλη έκχύλιση. Οί καθοριζόμενες ποσότητες άνταλλακτῶν ίόντων έχουν ύπολογιστεί γιά ίκανότητα άνταλλαγής 600 έως 700 mmol. τασιενεργῶν ούσιῶν καί σαπουνιοῦ.

2.4.2. *'Απομόνωση τῶν άλκοολοδιαλυτῶν συστατικῶν*

Προσθέτουμε 250 g τοῦ πρός άνάλυση άπορρυπαντικοῦ σέ 1 250 ml αίθανόλης καί φέρνουμε τό μίγμα στό σημείο βρασμοῦ. Έπειτα τό άποστάζουμε σέ ψυκτήρα έπαναφορᾶς έπί μία ώρα, άναδεύοντάς το. Διηθοῦμε τό θερμό άλκοολικό διάλυμα άπό διηθητικό χωνί μέ μεγάλους πόρους, προθερμασμένο σέ θερμοκρασία 323 K (50 ° C), μέ ίσχυρή άναρρόφηση. Πλένουμε τή φιάλη καί τό διηθητικό χωνί μέ περίπου 200 ml θερμή αίθανόλη. Περισυλλέγουμε τό διήθημα καί τό άπόπλυμα τοῦ ήθμοῦ σέ φιάλη κενοῦ.

Όταν τά πρός άνάλυση προϊόντα είναι πολτοί ή ύγρά, βεβαιωνόμαστε ότι τό δείγμα δέν περιέχει περισσότερα άπό 35 g άνιονικές τασιενεργούς ούσίες καί άπό 35 g σαπούνι. Έξατμίζουμε αύτό τό ζυγισμένο δείγμα ώσότου νά άποξηρανθεί τελείως. Διαλύουμε τό ύπόλειμμα σέ 2 000 ml αίθανόλης καί προχωροῦμε όπως παραπάνω.

Στήν περίπτωση σκόνης μέ χαμηλή φαινομένη πυκνότητα (< 300 g/l), συνιστάται ή αύξηση τής άναλογίας τής αίθανόλης κατά λόγο 20 : 1.

Έξατμίζουμε τό διήθημα τής αίθανόλης ώσότου νά άποξηρανθεί τελείως, κατά προτίμηση μέ τή βοήθεια περιστροφικοῦ έξαερωτήρα. Άν χρειάζεται μεγαλύτερη ποσότητα έκχυλίσματος, έπαναλαμβάνουμε τή διαδικασία. Διαλύουμε τό σύνολο τῶν ύπολειμμάτων σέ 5 000 ml μίγματος ίσοπροπανόλης/νεροῦ.

2.4.3. *Έτοιμασία τῶν στηλῶν άνταλλαγής ίόντων*

Στήλη άνταλλαγής κατιόντων

Θέτουμε 600 ml ρητίνη άνταλλαγής κατιόντων (2.3.6) σέ ποτήρι βρασμοῦ τῶν 3 000 ml καί τή σκεπάζουμε προσθέτοντας 2 000 ml ύδροχλωρικό όξύ (2.3.8). Τό άφήνουμε νά ήρεμήσει τουλάχιστον δύο ώρες, άναδεύοντάς το περιοδικά. 'Αποχύνουμε τό όξύ καί μεταφέρουμε τή ρητίνη στή στήλη (2.3.12) μέ άπιονισμένο νερό. Ή στήλη πρέπει νά έχει πῶμα άπό ύαλοβάμβακα. Πλένουμε τή στήλη μέ άπιονισμένο νερό, μέ παροχή 10-30 ml/min, ώσότου τό άπόπλυμα νά μήν περιέχει πιά χλώριο.

Έκτοπίζουμε τό νερό μέ μίγμα 2 000 ml ίσοπροπανόλης/νεροῦ (2.3.3), μέ παροχή 10-30 ml/min. Ή στήλη άνταλλαγής είναι έτοιμη γιά χρήση.

Στήλη άνταλλαγής άνιόντων

Θέτουμε 600 ml ρητίνη άνταλλαγής άνιόντων (2.3.7) σέ ποτήρι βρασμοῦ τῶν 3 000 ml καί τή σκεπάζουμε τελείως προσθέτοντας 2 000 ml άπιονισμένο νερό. 'Αφήνουμε τόν άνταλλάκτη νά φουσκώσει τουλάχιστον δύο ώρες. Μεταφέρουμε τή ρητίνη στή στήλη μέ άπιονισμένο νερό. Ή στήλη πρέπει νά έχει πῶμα άπό ύαλοβάμβακα.

Πλένουμε τή στήλη μέ διάλυμα 0,3 M μονόξινου άνθρακικοῦ άμμωνίου (2.3.5) ώσπου νά φύγει τελείως τό χλώριο, πράγμα πού άπαιτεί περίπου 5 000 ml διάλυμα. Πλένουμε κατόπιν μέ 2 000 ml άπιονισμένο νερό. Έκτοπίζουμε τό νερό μέ μίγμα 2 000 ml ίσοπροπανόλης/νεροῦ (2.3.3) μέ παροχή 10-30 ml/min. Ή στήλη άνταλλαγής έχει τώρα μορφή OH καί είναι έτοιμη γιά χρήση.

2.4.4. *Διαδικασία άνταλλαγής ίόντων*

Συνδέουμε τίς στήλες άνταλλαγής έτσι ώστε ή στήλη άνταλλαγής τῶν κατιόντων νά βρίσκεται πάνω άπό τή στήλη άνταλλαγής τῶν άνιόντων. Φέρνουμε τίς στήλες σέ θερμοκρασία 323 K (50 ° C) μέ τή βοήθεια θερμοστάτη. Θερμαίνουμε 5 000 ml τοῦ διαλύματος πού προέκυψε στό σημείο 2.4.2 στούς 33 K (60 ° C) καί περνοῦμε τό διάλυμα μέσα άπό τήν όμάδα τῶν άνταλλακτῶν μέ ρυθμό ροής 20 ml/min. Πλένουμε τίς στήλες μέ θερμό μίγμα 1 000 ml ίσοπροπανόλης/νεροῦ (2.3.3).

Γιά νά παραλάβουμε τίς συνθετικές άνιονικές τασιενεργούς ούσίες (MBAS), άποσυνδέουμε τή στήλη ΚΑΤ. Έκλούουμε τά λιπαρά όξέα τοῦ σαπουνιοῦ τής στήλης ΚΑΤ μέ 5 000 ml διαλύματος αίθανόλης/CO_2 (στούς 323 K, 50 ° C) (2.3.4). Τό έκλουσμα άπορρίπτεται.

Στή συνέχεια, έκλούουμε τίς MBAS άπό τή στήλη ΑΑΤ μέ 5 000 ml διαλύματος όξινου άνθρακικοῦ άμμωνίου (2.3.5). Έξατμίζουμε τό έκλουσμα μέχρι ξηροῦ σέ άτμόλουτρο ή σέ περιστροφικό έξαερωτήρα. Τό ύπόλειμμα περιέχει τίς MBAS (ύπό μορφή άμμωνιακοῦ άλατος) καί, ένδεχομένως, μή τασιενεργά άνιονικά προϊόντα πού δέν έπηρεάζουν τή δοκιμή τής βιοδιασπασιμότητας. Προσθέτουμε άπιονισμένο νερό ώσπου νά έπιτευχθεί καθορισμένος όγκος καί μετροῦμε τήν περιεκτικότητα τοῦ συνόλου σέ MBAS, σύμφωνα μέ τό κεφάλαιο 3, σέ ένα δείγμα. Τό διάλυμα χρησιμοποιείται ώς μητρικό διάλυμα τῶν άνιονικῶν τασιενεργῶν ούσιῶν γιά τή δοκιμή τής βιοδιασπασιμότητας. Τό διάλυμα πρέπει νά διατηρείται σέ θερμοκρασία κατώτερη άπό 278 K (5 ° C).

2.4.5. *'Αναγέννηση τῶν άνταλλακτριῶν ρητινῶν*

Ό άνταλλάκτης τῶν κατιόντων πετιέται έπειτα άπό κάθε χρήση.

'Αναγεννοῦμε τόν άνταλλάκτη τῶν άνιόντων περνώντας άπό τή στήλη μιά συμπληρωματική ποσότητα διαλύματος όξινου άνθρακικοῦ άμμωνίου (2.3.5) μέ ρυθμό ροής περίπου 10 ml/min, ώσότου τό άπόρρυμα νά βγαίνει άπαλλαγμένο άπό άνιονικές τασιενεργούς ούσίες (δοκιμή κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου). Πλένουμε κατόπι τόν άνταλλάκτη άνιόντων μέ μίγμα 2 000 ml ίσοπροπανόλης/νεροῦ (2.3.5). Ό άνταλλάκτης άνιόντων μπορεί καί πάλι νά χρησιμοποιηθεί.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΑΝΙΟΝΙΚΩΝ ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΩΝ ΠΑΡΑΓΟΝΤΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΟΚΙΜΗ ΤΗΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

3.1. **'Αρχή**

Ή μέθοδος στηρίζεται στό γεγονός ότι ή κατιονική χρωστική τοῦ κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου σχηματίζει κυανά άλατα μέ τίς άνιονικές τασιενεργούς ούσίες, πού μποροῦν νά έκχυλιστοῦν μέ χλωροφόρμιο. Γιά νά άποφευχθοῦν παρεμβολές, ή έκχύλιση πραγματοποιείται πρῶτα άπό άλκαλικό διάλυμα καί κατόπιν τό έκχύλισμα άναμειγνύεται μέ όξινο κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου. Ή άπορρόφηση τής διαχωριζομένης όργανικής φάσεως προσδιορίζεται φωτομετρικῶς στό μήκος κύματος μεγίστης άπορροφήσεως 650 nm.

3.2. **'Αντιδραστήρια καί συσκευές**

3.2.1. Ρυθμιστικό διάλυμα μέ pH 10:

Διαλύονται 24 g μονόξινο άνθρακικό νάτριο ($NaHCO_3$) (άναλυτικό άντιδραστήριο) καί 27 g άνυδρο άνθρακικό νάτριο (Na_2CO_3) (άναλυτικό άντιδραστήριο) σέ άπιονισμένο νερό καί άραιώνονται στά 1 000 ml.

3.2.2. Ούδέτερο διάλυμα κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου:

Διαλύονται 0,35 g κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου (άναλυτικό άντιδραστήριο) σέ άπιονισμένο νερό καί άραιώνονται στά 1 000 ml. Τό διάλυμα παρασκευάζεται τουλάχιστον 24 ώρες πρίν χρησιμοποιηθεί. Ή άπορρόφηση στά 650 nm τής χλωροφορμικής φάσεως τής λευκής δοκιμής, μετρουμένη ώς πρός καθαρό χλωροφόρμιο, δέν πρέπει νά ύπερβαίνει 0,015 άνά 1 cm πάχους στιβάδος.

3.2.3. Όξινο διάλυμα κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου:

Διαλύονται 0,35 g κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου (άναλυτικό άντιδραστήριο) σέ 500 ml άπιονισμένο νερό καί άναμιγνύονται μέ 6,5 ml H_2SO_4 (d = 1,84 g/ml). 'Αραιώνονται μέ άπιονισμένο νερό στά 1 000 ml. Τό διάλυμα παρασκευάζεται τουλάχιστον 24 ώρες πρίν χρησιμοποιηθεί. Ή άπορρόφηση στά 650 nm τής χλωροφορμικής φάσεως τής λευκής δοκιμής, μετρουμένη ώς πρός καθαρό χλωροφόρμιο, δέν πρέπει νά ύπερβαίνει τά 0,015 άνά 1 cm πάχους στιβάδος.

3.2.4. Χλωροφόρμιο (τριχλωρομεθάνιο) $CHCl_3$ (άναλυτικό άντιδραστήριο), πρόσφατης άποστάξεως.

3.2.5. Μεθυλικός έστέρας τοῦ σουλφονικοῦ όξέος τοῦ δωδεκυλοβενζολίου.

3.2.6. Αίθανολικό διάλυμα ύδροξειδίου τοῦ καλίου (KOH) 0,1 M.

3.2.7. Καθαρή αίθανόλη (C_2H_5OH).

3.2.8. Θειικό όξύ (H_2SO_4) 0,5 M.

3.2.9. Διάλυμα φαινολοφθαλεΐνης:

Διαλύεται 1 g φαινολοφθαλεΐνη σέ 50 ml αίθανόλης καί προστίθενται 50 ml άπιονισμένο νερό μέ συνεχή άνάδευση. Τυχόν ίζημα άπομακρύνεται μέ διήθηση.

3.2.10. Μεθανολικό ύδροχλωρικό όξύ: 250 ml πυκνό ύδροχλωρικό όξύ (άναλυτικό άντιδραστήριο) καί 750 ml μεθανόλη (άναλυτικό άντιδραστήριο).

3.2.11. Διαχωριστική χοάνη τῶν 250 ml.

3.2.12. Όγκομετρική φιάλη τῶν 50 ml.

3.2.13. Όγκομετρική φιάλη τῶν 500 ml.

3.2.14. Όγκομετρική φιάλη τῶν 1 000 ml.

3.2.15. Σφαιρική φιάλη μέ έσμυρισμένο πώμα καί ψυκτήρα έπαναφορᾶς τῶν 250 ml. Ψήγματα βρασμοῦ.

3.2.16. Πεχάμετρο.

3.2.17. Φωτόμετρο γιά μετρήσεις στά 650 nm, μέ κυψελίδες πάχους 1 ἕως 5 cm.

3.2.18. Ποιοτικός χάρτινος ἠθμός.

3.3. Διαδικασία

Τά πρός ἀνάλυση δείγματα δέν πρέπει νά λαμβάνονται διά μέσου στιβάδος ἀφροῦ.

Ἔπειτα ἀπό προσεκτικό καθαρισμό μέ νερό, οἱ συσκευές πού θά χρησιμοποιηθοῦν γιά τήν ἀνάλυση πρέπει νά ξεπλυθοῦν τελείως μέ μεθανολικό ὑδροχλωρικό ὀξύ (3.2.10), καί κατόπιν μέ ἀπιονισμένο νερό πρίν ἀπό τή χρήση.

Διηθοῦμε τά λύματα εἰσόδου καί ἐξόδου τῆς ἐγκαταστάσεως ἐνεργοποιημένης ἰλύος ἀμέσως μετά τή δειγματοληψία. Ἀπορρίπτουμε τά πρῶτα 100 ml τῶν διηθημάτων.

Θέτουμε ἕναν γνωστό ὄγκο ἀπό τό δεῖγμα, ἐξουδετερωμένον ἄν χρειάζεται, σέ διαχωριστική χοάνη (3.2.11). Ὁ ὄγκος τοῦ δείγματος πρέπει νά περιέχει μεταξύ 20 καί 150 μg MBAS. Γιά χαμηλότερη περιεκτικότητα σέ MBAS, μποροῦμε νά χρησιμοποιοῦμε περισσότερα ἀπό 100 ml δείγματος. Ὅταν χρησιμοποιοῦμε λιγότερα ἀπό 100 ml, τά ἀραιώνουμε στά 100 ml μέ ἀπιονισμένο νερό. Προσθέτουμε στό δεῖγμα 10 ml ρυθμιστικό διάλυμα (3.2.1), 5 ml οὐδέτερο διάλυμα κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου (3.2.2) καί 15 ml χλωροφόρμιο (3.2.4). Ἀνακινοῦμε τό μίγμα ὁμοιόμορφα καί ὄχι πολύ δυνατά, ἐπί ἕνα λεπτό. Ὅταν διαχωριστοῦν οἱ φάσεις, μεταφέρουμε τή χλωροφορμική στιβάδα σέ δεύτερη διαχωριστική χοάνη πού περιέχει 110 ml ἀπιονισμένο νερό καί 5 ml ὄξινο διάλυμα κυανοῦ τοῦ μεθυλενίου (3.2.3). Ἀνακινοῦμε τό μίγμα ἐπί ἕνα λεπτό. Μεταφέρουμε τή χλωροφορμική στιβάδα σέ ὀγκομετρική φιάλη (3.2.12) μέσω ἠθμοῦ ἀπό ὑδρόφιλο βάμβακα πλυμένο μέ αἰθανόλη καί ἐμποτισμένο μέ χλωροφόρμιο.

Ἐκχυλίζουμε τό ἀλκαλικό καί τό ὄξινο διάλυμα τρεῖς φορές, χρησιμοποιώντας 10 ml χλωροφόρμιο γιά τή δεύτερη καί τήν τρίτη ἐκχύλιση. Διηθοῦμε τά συνενωμένα χλωροφορμικά ἐκχυλίσματα μέσω τοῦ ἴδιου ἠθμοῦ ἀπό ὑδρόφιλο βάμβακα καί ἀραιώνουμε, μέχρι τή χαραγή στήν ὀγκομετρική φιάλη τῶν 50 ml (3.2.12), μέ τό χλωροφόρμιο πού χρησιμοποιήθηκε γιά ἐπανέκπλυση τοῦ ὑδρόφιλου βάμβακα. Προσδιορίζουμε μέ φωτόμετρο τήν ἀπορρόφηση στά 650 nm τοῦ χλωροφορμικοῦ διαλύματος σέ κυψελίδες πάχους 1 ἕως 5 cm ἔναντι καθαροῦ χλωροφορμίου. Πραγματοποιοῦμε λευκό προσδιορισμό γιά ὁλόκληρη τή διαδικασία.

3.4. Καμπύλη ὑπολογισμοῦ

Ἑτοιμάζουμε καμπύλη ὑπολογισμοῦ ἀπό τήν πρότυπη οὐσία χρησιμοποιώντας μεθυλικό ἐστέρα τοῦ σουλφονικοῦ ὀξέος τοῦ δωδεκυλοβενζολίου (τύπος τετραπροπυλενίου, MB 340), ἔπειτα ἀπό σαπωνοποίηση πρός ἅλας καλίου. Ἡ MBAS ὑπολογίζεται ὡς ἅλας νατρίου τοῦ σουλφονικοῦ ὀξέος τοῦ δωδεκυλοβενζολίου (MB 348).

Μεταφέρουμε 400 ἕως 450 mg μεθυλικό ἐστέρα τοῦ σουλφονικοῦ ὀξέος τοῦ δωδεκυλοβενζολίου (3.2.5) μέ ἀκρίβεια 0,1 mg σέ σφαιρική φιάλη καί προσθέτουμε 50 ml αἰθανολικοῦ διαλύματος ὑδροξειδίου τοῦ καλίου (3.2.6) καί μερικά ψήγματα βρασμοῦ. Ἀφοῦ προσαρμοστεῖ ὁ ψυκτήρας ἐπαναφορᾶς, βράζουμε ἐπί μία ὥρα. Μετά τήν ψύξη, πλένεται ὁ ψυκτήρας καί ὁ ἐσμυρισμένος συνδετικός δακτύλιος μέ περίπου 30 ml αἰθανόλης, καί τά ἐκπλύματα αὐτά προστίθενται στό περιεχόμενο τῆς φιάλης. Τιτλοδοτεῖται τό διάλυμα μέ θειικό ὀξύ μέχρι νά ἐξαφανιστεῖ τό χρῶμα τῆς φαινολοφθαλεΐνης. Μεταφέρουμε τό διάλυμα σέ ὀγκομετρική φιάλη τῶν 1 000 ml (3.2.14), ἀραιώνουμε μέχρι τή χαραγή μέ ἀπιονισμένο νερό καί ἀναμειγνύουμε.

Στή συνέχεια, ἀραιώνουμε ἕνα μέρος τοῦ μητρικοῦ αὐτοῦ διαλύματος τασιενεργοῦ οὐσίας. Παραλαμβάνουμε 25 ml, τά μεταφέρουμε σέ ὀγκομετρική φιάλη τῶν 500 ml (3.2.13), ἀραιώνουμε μέχρι τή χαραγή μέ ἀπιονισμένο νερό καί ἀναμειγνύουμε.

Τό πρότυπο αὐτό διάλυμα περιέχει $\frac{E \times 1{,}023}{20\,000}$ mg MBAS ἀνά ml, ὅπου E εἶναι τό βάρος τοῦ δείγματος σέ mg.

Γιά νά καταστρώσουμε τήν καμπύλη ὑπολογισμοῦ, παραλαμβάνουμε 1, 2, 4, 6 καί 8 ml ἀπό τό πρότυπο διάλυμα καί τά ἀραιώνουμε στά 100 ml μέ ἀπιονισμένο νερό. Κατόπιν ἐπαναλαμβάνουμε τή μέθοδο ὅπως ὁρίζεται στό σημεῖο 3.3 (συμπεριλαμβανομένου τοῦ λευκοῦ προσδιορισμοῦ).

3.5. Ὑπολογισμός τῶν ἀποτελεσμάτων

Ἡ καμπύλη ὑπολογισμοῦ (3.4) δίδει τό ποσό τῆς ἀνιονικῆς τασιενεργοῦ οὐσίας στό δεῖγμα σέ MBAS. Ἡ περιεκτικότητα τοῦ δείγματος σέ MBAS δίνεται ἀπό τόν τύπο:

$$\frac{\text{mg MBAS} \times 1000}{V} = \text{MBAS mg/l}$$

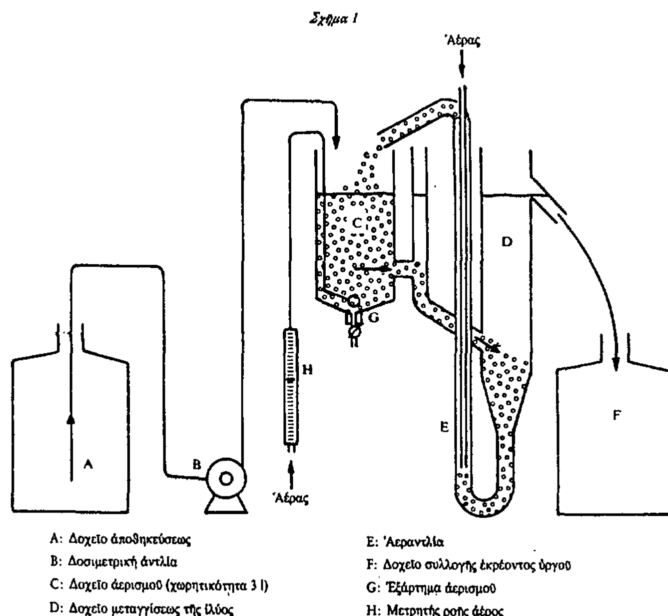
ὅπου V = ὄγκος τοῦ δείγματος πού χρησιμοποιήθηκε σέ ml.

Τά ἀποτελέσματα ἐκφράζονται σέ ἅλας νατρίου τοῦ σουλφονικοῦ ὀξέος τοῦ δωδεκυλοβενζολίου (MB 348).

3.6. Ἔκφραση τῶν ἀποτελεσμάτων

Τά ἀποτελέσματα ἐκφράζονται σέ MBAS mg/l μέ ἀκρίβεια 0,1 mg.

Σχῆμα 1



A: Δοχεῖο ἀποθηκεύσεως
B: Δοσιμετρική ἀντλία
C: Δοχεῖο ἀερισμοῦ (χωρητικότητα 3 l)
D: Δοχεῖο μεταγγίσεως τῆς ἰλύος
E: Ἀεραντλία
F: Δοχεῖο συλλογῆς ἐκρέοντος ὑγροῦ
G: Ἐξάρτημα ἀερισμοῦ
H: Μετρητής ροῆς ἀέρος

Σχῆμα 2

Στάθμη ὑγροῦ

3 λίτρα

Σκληρό χλωριοῦχο πολυβινύλιο

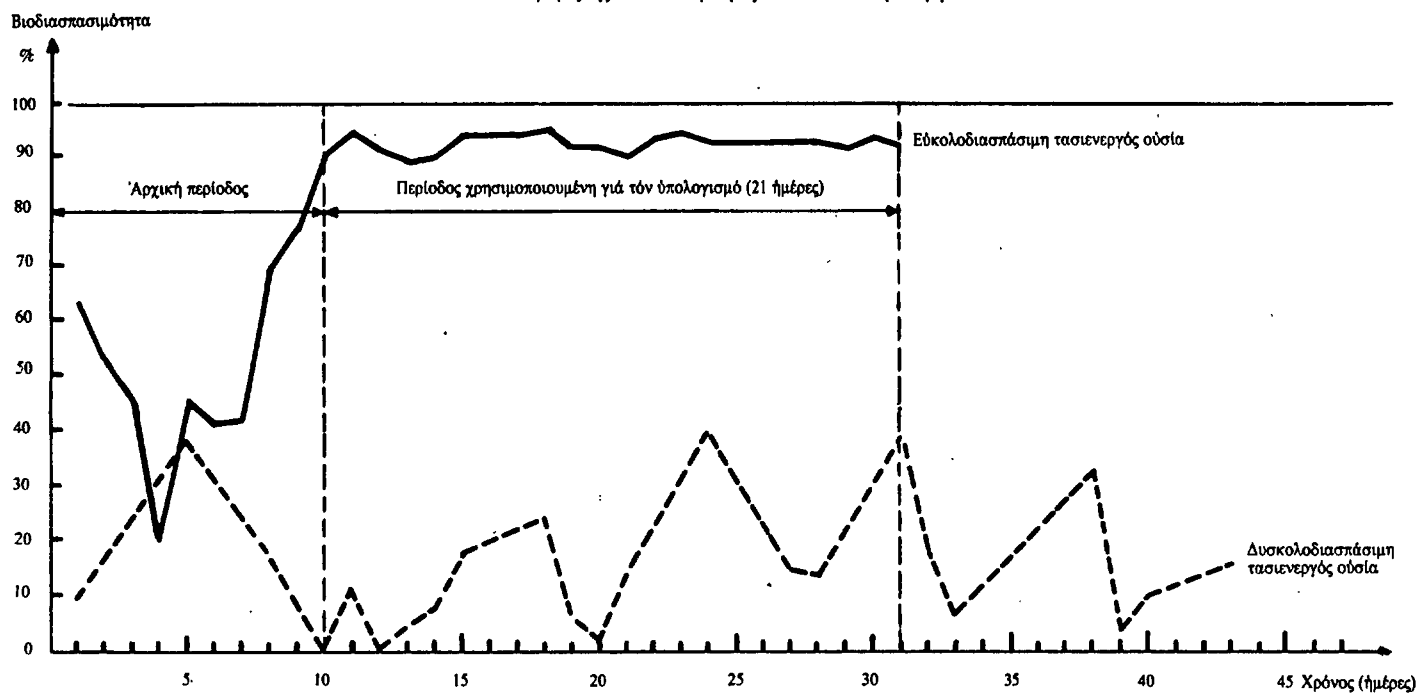
Σκληρό χλωριοῦχο πολυβινύλιο

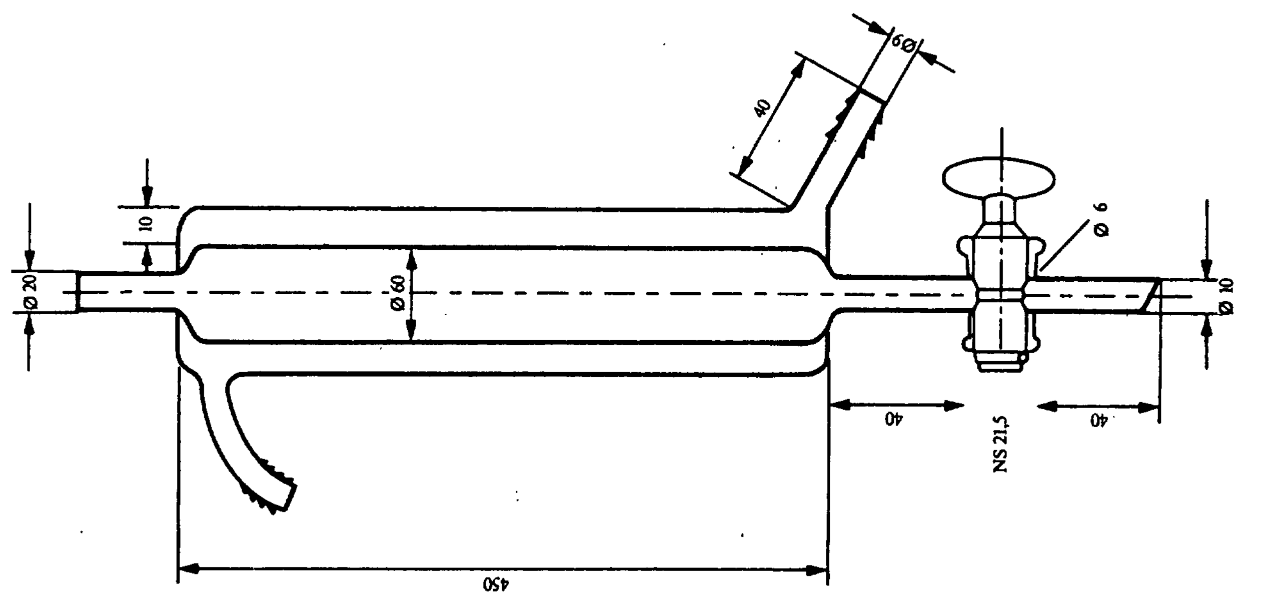
Ὑλικό:
Γυαλί ἤ πλαστικό ὑλικό ἀνθεκτικό στό νερό
(π. χ. σκληρό χλωριοῦχο πολυβινύλιο)

(Διαστάσεις σέ mm)

Σχῆμα 3

Ὑπολογισμός τῆς βιοδιασπασιμότητας — Ἐπιβεβαιωτική δοκιμή





Σχῆμα 4

Θερμαινόμενη στήλη ἀνταλλαγῆς

(Διαστάσεις σέ mm)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΙΜΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΜΗ ΙΟΝΙΚΩΝ ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Μέθοδος ἀναφορᾶς (ἐπιβεβαιωτική δοκιμή)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1. **Ὁρισμός**

Μή ἰονικές τασιενεργοί οὐσίες, κατά τήν ἔννοια τῆς παρούσας απόφασης εἶναι οἱ οὐσίες οἱ ὁποῖες, ἀφοῦ περάσουν ἀπό ἀνταλλάκτες κατιόντων καί ἀνιόντων, προσδιορίζονται ὡς οὐσίες πού ἀντιδροῦν μέ τό βισμούθιο (BiAS), σύμφωνα μέ τή μέθοδο ἀναλύσεως πού περιγράφεται στό κεφάλαιο 3.

1.2. **Ἀναγκαῖος ἐξοπλισμός**

Ἡ μέθοδος μετρήσεως βασίζεται στή χρησιμοποίηση τῆς ἐγκαταστάσεως ἐνεργοποιημένης ἰλύος, ἡ ὁποία παρίσταται στό σχῆμα 1 καί λεπτομερέστερα στό σχῆμα 2.

Ὁ ἐξοπλισμός ἀποτελεῖται ἀπό δοχεῖο ἀποθηκεύσεως A γιά συνθετικό λύμα, δοσιμετρική ἀντλία B, δοχεῖο ἀερισμοῦ C, δοχεῖο μεταγγίσεως τῆς ἰλύος D, ἀεραντλία E γιά ἀνακύκλωση τῆς ἐνεργοποιημένης ἰλύος καί δοχεῖο F γιά συλλογή τοῦ μετά τήν κατεργασία ἐκρέοντος ὑγροῦ.

Τά δοχεῖα A καί F πρέπει νά εἶναι κατασκευασμένα ἀπό γυαλί ἤ κατάλληλο πλαστικό καί νά ἔχουν χωρητικότητα τουλάχιστον 24 λίτρων. Ἡ ἀντλία B πρέπει νά ἐξασφαλίζει τήν κανονική τροφοδοσία τοῦ δοχείου ἀερισμοῦ σέ συνθετικό λύμα. Τό δοχεῖο τοῦτο, κατά τή διάρκεια κανονικῆς λειτουργίας, πρέπει νά περιέχει 3 λίτρα μίγματος. Πορῶδες γυάλινο ἐξάρτημα ἀερισμοῦ G πρέπει νά εἶναι ἀναρτημένο στό ἐσωτερικό τοῦ δοχείου C στήν κορυφή τοῦ κώνου. Ἡ ποσότητα τοῦ ἀέρα ἡ ὁποία διοχετεύεται ἀπό τό ἐξάρτημα ἀερισμοῦ G πρέπει νά μετριέται μέ τή βοήθεια μετρητῆ ροῆς H.

1.3. **Συνθετικό λύμα**

Γιά τή δοκιμή αὐτή χρησιμοποιεῖται συνθετικό λύμα. Διαλύονται τά ἑξῆς, κατά λίτρο νεροῦ τῆς βρύσης:

- 160 mg πεπτόνη,
- 110 mg ἐκχύλισμα κρέατος,
- 30 mg οὐρία ($CO(NH_2)_2$),
- 7 mg χλωριοῦχο νάτριο (NaCl),
- 4 mg χλωριοῦχο ἀσβέστιο ($CaCl_2.2H_2O$),
- 2 mg θειικό μαγνήσιο ($MgSO_4.7H_2O$),
- 28 mg μονόξινο φωσφορικό κάλιο (K_2HPO_4),
- 10± 1 mg BiAS.

Ἡ BiAS παραλαμβάνεται ἀπό τό δοκιμαζόμενο προϊόν μέ τή μέθοδο τοῦ κεφαλαίου 2. Τό συνθετικό λύμα παρασκευάζεται καθημερινά.

1.4. **Παρασκευή τῶν δειγμάτων**

1.4.1. Οἱ ἁπλές τασιενεργοί οὐσίες μποροῦν νά ἐξετάζονται ὅπως ἔχουν. Προκειμένου νά παρασκευαστεῖ τό συνθετικό λύμα (1.3), πρέπει νά προσδιορίζεται ἡ περιεκτικότητα σέ BiAS.

1.4.2. Τά σύνθετα προϊόντα ὑφίστανται ἀνάλυση γιά τόν προσδιορισμό τῆς περιεκτικότητάς τους σέ BiAS, MBAS καί σαπούνι. Γίνεται ἐκχύλιση μέ ἀλκοόλη καί διαχωρισμός τῆς BiAS (βλ. κεφάλαιο 2). Ἡ περιεκτικότητα τοῦ ἐκχυλίσματος σέ BiAS πρέπει νά εἶναι γνωστή προκειμένου νά παρασκευαστεῖ τό συνθετικό λύμα.

1.5. **Λειτουργία τῆς ἐγκαταστάσεως**

Ἀρχικά γεμίζεται μέ συνθετικό λύμα τό δοχεῖο ἀερισμοῦ C καί τό δοχεῖο μεταγγίσεως τῆς ἰλύος D. Τό δοχεῖο D πρέπει νά στερεώνεται στό κατάλληλο ὕψος ὥστε ὁ περιεχόμενος ὄγκος στό δοχεῖο ἀερισμοῦ C νά εἶναι 3 λίτρα. Εἰσάγονται 3 ml δευτερεύοντα λύματα καλῆς ποιότητος, πού παρελήφθησαν πρόσφατα ἀπό ἐγκατάσταση κατεργασίας ὑδρολυμάτων, κυρίως οἰκιακῶν. Τά λύματα πρέπει νά διατηροῦνται σέ ἀερόβιες συνθῆκες κατά τό διάστημα πού μεσολαβεῖ ἀπό τή δειγματοληψία ὡς τή χρήση. Τίθεται ἔπειτα σέ λειτουργία τό σύστημα ἀερισμοῦ G, ἡ ἀεραντλία E καί ἡ δοσιμετρική ἀντλία B. Τό συνθετικό λύμα πρέπει νά διέρχεται διά τοῦ δοχείου ἀερισμοῦ C μέ ρυθμό 1 λίτρου ἀνά ὥρα, πρᾶγμα τό ὁποῖο συνεπάγεται μέσο χρόνο κατακρατήσεως τρεῖς ὧρες.

Ἡ ταχύτητα ἀερισμοῦ πρέπει νά ρυθμίζεται κατά τρόπο ὥστε τό περιεχόμενο τοῦ δοχείου C νά βρίσκεται συνεχῶς ἐν αἰωρήσει καί τό διαλελυμένο ὀξυγόνο νά ἀνέρχεται τουλάχιστον σέ 2 mg ἀνά λίτρο. Ὁ ἀφρισμός πρέπει νά ἐμποδίζεται μέ κατάλληλα μέσα. Παράγοντες περιμποδίσεως τοῦ ἀφρισμοῦ, οἱ ὁποῖοι δροῦν ἀνασταλτικά στήν ἐνεργοποιημένη ἰλύ ἤ περιέχουν BiAS, δέν πρέπει νά χρησιμοποιοῦνται. Ἡ λειτουργία τῆς ἀεραντλίας E πρέπει νά ρυθμίζεται ὥστε ἡ ἐνεργοποιημένη ἰλύς νά ἀνακυκλώνεται συνεχῶς καί κανονικά ἀπό τό δοχεῖο μεταγγίσεως D στό δοχεῖο ἀερισμοῦ C. Ἡ ἰλύς πού συσσωρεύεται γύρω ἀπό τήν κορυφή τοῦ δοχείου ἀερισμοῦ C, στή βάση τοῦ δοχείου μεταγγίσεως D ἤ στό κύκλωμα κυκλοφορίας πρέπει νά ἐπαναφέρεται στήν κυκλοφορία τουλάχιστον μία φορά τήν ἡμέρα μέ τή βοήθεια ψήκτρας ἤ ἄλλου καταλλήλου μέσου. Ἄν ἡ ἰλύς δέν κατακαθίζει, μπορεῖ νά αὐξηθεῖ ἡ περιεκτικότητά της μέ διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου 5 % προστιθέμενο κατά μικρά ποσά (2 ml). Ἄν εἶναι ἀπαραίτητο, ἡ προσθήκη ἐπαναλαμβάνεται.

Τό ὑγρό πού ἐκρέει ἀπό τό δοχεῖο μεταγγίσεως D συλλέγεται στό δοχεῖο F ἐπί 24 ὧρες, καί ἀκολούθως λαμβάνεται δεῖγμα του μετά ἀπό ὁμογενοποίηση τοῦ μίγματος. Κατόπιν τό δοχεῖο F πρέπει νά καθαρίζεται ἐπιμελῶς.

1.6. **Ἔλεγχος τῆς συσκευῆς μετρήσεως**

Ἡ περιεκτικότητα τοῦ συνθετικοῦ λύματος σέ BiAS (σέ mg/l) προσδιορίζεται ἀμέσως πρίν χρησιμοποιηθεῖ.

Ἡ περιεκτικότητα σέ BiAS (σέ mg/l) τοῦ ὑγροῦ πού συλλέγεται ἀνά 24ωρο στό δοχεῖο F πρέπει νά προσδιορίζεται μέ τήν ἴδια ἀναλυτική μέθοδο, ἀμέσως μετά τή συλλογή, ἀλλιῶς τά δείγματα πρέπει νά διατηροῦνται κατά προτίμηση κατεψυγμένα. Ἡ συγκέντρωση πρέπει νά προσδιορίζεται μέ ἀκρίβεια 0,1 mg BiAS/l.

Πρός ἔλεγχο τῆς ἀποτελεσματικότητας τῆς μεθόδου, προσδιορίζεται τουλάχιστον δύο φορές τήν ἑβδομάδα τό χημικῶς ἀπαιτούμενο ὀξυγόνο (DCO) ἤ ὁ διαλυμένος ὀργανικός ἄνθρακας (COD) τοῦ ὑγροῦ πού συσσωρεύεται στό δοχεῖο F ὕστερα ἀπό διήθηση μέ ὑαλοβάμβακα, καί τοῦ διηθημένου συνθετικοῦ λύματος πού ἀποθηκεύεται στό δοχεῖο A.

Ἡ ἐλάττωση τοῦ DCO ἤ τοῦ COD πρέπει νά σταθεροποιεῖται ὅταν ἐπιτυγχάνεται περίπου κανονική ἡμερήσια διάσπαση τῆς BiAS, δηλαδή στό τέλος τῆς ἀρχικῆς περιόδου, ὅπως φαίνεται στό σχῆμα 3.

Ἡ περιεκτικότητα σέ ἀνόργανη ξηρά οὐσία τῆς ἐνεργοποιημένης ἰλύος τοῦ δοχείου ἀερισμοῦ πρέπει νά προσδιορίζεται δύο φορές τήν ἑβδομάδα (σέ g/l). Ἐάν εἶναι μεγαλύτερη ἀπό 2,5 g/l, πρέπει νά ἀπομακρύνεται ἡ περίσσεια τῆς ἐνεργοποιημένης ἰλύος.

Ἡ δοκιμή τῆς βιοδιασπασιμότητας πραγματοποιεῖται σέ θερμοκρασία δωματίου, ἡ ὁποία πρέπει νά εἶναι σταθερή καί νά διατηρεῖται ἀνάμεσα σέ 292 καί 297 K (19-24 °C).

1.7. **Ὑπολογισμός τῆς βιοδιασπασιμότητας**

Τό ποσοστό διασπάσεως τῆς BiAS πρέπει νά ὑπολογίζεται καθημέρα, βάσει τῆς περιεκτικότητας σέ BiAS, σέ mg/l, τοῦ συνθετικοῦ λύματος καί τοῦ ἀντίστοιχου ὑπερχειλίζοντος ὑγροῦ, τό ὁποῖο συλλέγεται στό δοχεῖο F.

Οἱ λαμβανόμενες ἔτσι τιμές διασπάσεως, πρέπει νά παρίστανται γραφικῶς, ὅπως στό σχῆμα 3.

Ἡ βιοδιασπασιμότητα τῆς BiAS ὑπολογίζεται ὡς ὁ ἀριθμητικός μέσος ὅρος τῶν λαμβανομένων τιμῶν κατά τίς 21 ἡμέρες πού ἀκολουθοῦν τήν ἀρχική περίοδο λειτουργίας καί κατά τή διάρκεια τῶν ὁποίων ἡ διάσπαση πρέπει νά εἶναι κανονική καί ἡ λειτουργία τῆς ἐγκαταστάσεως ὁμαλή. Σέ καμιά περίπτωση, ἡ διάρκεια τῆς ἀρχικῆς περιόδου προσαρμογῆς δέν πρέπει νά ὑπερβαίνει τίς ἕξι ἑβδομάδες.

Οἱ καθημερινοί βαθμοί βιοδιασπασιμότητος πρέπει νά ὑπολογίζονται μέ ἀκρίβεια 0,1 %, ἀλλά τό τελικό ἀποτέλεσμα ὑπολογίζεται μέ ἀκρίβεια μονάδος.

Σέ μερικές περιπτώσεις, ἐπιτρέπεται ἡ ἐλάττωση τῆς συχνότητας τῆς δειγματοληψίας, ἀλλά γιά τόν ὑπολογισμό τοῦ μέσου ὅρου πρέπει νά χρησιμοποιοῦνται τουλάχιστον 14 ἡμερήσια ἀποτελέσματα μετρημένα κατά τή διάρκεια τῶν 21 ἡμερῶν πού ἀκολουθοῦν τήν ἀρχική περίοδο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΠΡΟΣ ΕΛΕΓΧΟ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

2.1. **Προκαταρκτικές σημειώσεις**

2.1.1. *Κατεργασία τῶν δειγμάτων*

Ἡ κατεργασία τῶν μή ἰονικῶν τασιενεργῶν οὐσιῶν καί τῶν ἀπορρυπαντικῶν, ἡ ὁποία προηγεῖται τοῦ καθορισμοῦ τῆς βιοδιασπασιμότητας μέ τήν ἐπιβεβαιωτική δοκιμή, εἶναι ἡ ἀκόλουθη:

Προϊόντα	Κατεργασία
Μή ἰονικές τασιενεργοί οὐσίες	Καμία
Ἀπορρυπαντικά	Ἀλκοολική ἐκχύλιση καί, στή συνέχεια, διαχωρισμός τῶν μή ἰονικῶν τασιενεργῶν οὐσιῶν μέ ἀνταλλαγή ἰόντων

Σκοπός τῆς ἀλκοολικῆς ἐκχυλίσεως εἶναι ἡ ἀπομάκρυνση τῶν ἀδιάλυτων καί ἀνόργανων συστατικῶν τοῦ προϊόντος τοῦ ἐμπορίου, τά ὁποῖα σέ μερικές περιπτώσεις μποροῦν νά διαταράξουν τή δοκιμή τῆς βιοδιασπασιμότητας.

2.1.2. *Διαδικασία ἀνταλλαγῆς ἰόντων*

Γιά νά εἶναι ἀκριβεῖς οἱ δοκιμές τῆς βιοδιασπασιμότητας, πρέπει νά ἀπομονώνονται καί νά χωρίζονται τά μή ἰονικά τασιενεργά συστατικά ἀπό τό σαπούνι καί ἀπό τίς ἀνιονικές καί κατιονικές τασιενεργούς οὐσίες.

Τό ἀποτέλεσμα αὐτό ἐπιτυγχάνεται χάρη στήν ἐφαρμογή μιᾶς τεχνικῆς ἀνταλλαγῆς ἰόντων πού χρησιμοποιεῖ μακροπορώδη ἀνταλλάκτρια ρητίνη καί κατάλληλο ἐκλουστικό μέσο, πού ἐπιτρέπει τήν κλασματική ἔκλουση. Τό σαπούνι καί οἱ ἀνιονικές καί μή ἰονικές τασιενεργοί οὐσίες ἀπομονώνονται ἔτσι μέ μία μόνο ἐνέργεια.

2.1.3. *Ἀναλυτικός ἔλεγχος*

Ἀφοῦ ὁμογενοποιηθεῖ τό δεῖγμα, ἡ περιεκτικότητα τοῦ ἀπορρυπαντικοῦ σέ ἀνιονικές καί μή ἰονικές τασιενεργούς οὐσίες προσδιορίζεται σύμφωνα μέ τήν ἀναλυτική μέθοδο πού ἀφορᾶ τήν MBAS καί τήν BiAS. Ἡ περιεκτικότητα σέ σαπούνι καθορίζεται μέ κατάλληλη μέθοδο.

Ἡ ἀνάλυση αὐτή τοῦ προϊόντος εἶναι ἀπαραίτητη γιά τόν ὑπολογισμό τῶν ἀπαιτουμένων ποσοτήτων γιά τήν παρασκευή τῶν κλασμάτων πού προορίζονται γιά τίς δοκιμές τῆς βιοδιασπασιμότητας.

Ἡ ποσοτική ἐκχύλιση δέν εἶναι ἀναγκαία· ὡστόσο, ἐκχυλίζονται τουλάχιστον 80 % τῶν μή ἰονικῶν τασιενεργῶν οὐσιῶν. Συνήθως ἐπιτυγχάνεται ποσοστό 90 % καί περισσότερο.

2.2. **Ἀρχή**

Ἀπό ὁμογενές δεῖγμα (σκόνες, πολτούς ἤ κατάλοιπα ἐξατμισμένων ὑγρῶν) λαμβάνεται αἰθανολικό ἐκχύλισμα, τό ὁποῖο περιέχει τίς τασιενεργούς οὐσίες, τό σαπούνι καί ἄλλα ἀλκοολοδιαλυτά συστατικά τοῦ δείγματος τοῦ ἀπορρυπαντικοῦ.

Τό αἰθανολικό ἐκχύλισμα ἐξατμίζεται μέχρι ξηροῦ καί διαλύεται σέ μίγμα ἰσοπροπανόλης/νεροῦ. Τό διάλυμα πού προκύπτει περνᾶ ἀπό μικτή διάταξη ἰσχυρῶς ὄξινου ἀνταλλάκτη κατιόντων καί μακροπορώδους ἀνταλλάκτη ἀνιόντων, σέ θερμοκρασία 323 K (50 °C). Ἡ ὑψηλή αὐτή θερμοκρασία ἐμποδίζει τήν καθίζηση τῶν λιπαρῶν ὀξέων σέ ὄξινο περιβάλλον.

Οἱ μή ἰονικές τασιενεργοί οὐσίες παραλαμβάνονται ἀπό τό ἀπόρρυμα μέ ἐξάτμιση. Οἱ κατιονικές τασιενεργοί οὐσίες, πού μπορεῖ νά διαταράξουν τή δοκιμή τῆς διασπασιμότητας καί τήν ἀναλυτική διαδικασία, ἀπομακρύνονται ἀπό τόν ἀνταλλάκτη κατιόντων πού βρίσκεται πάνω ἀπό τόν ἀνταλλάκτη τῶν ἀνιόντων.

2.3. **Χημικές οὐσίες καί συσκευές**

2.3.1. Ἀπιονισμένο νερό.

2.3.2. Αἰθανόλη 95 % κατ' ὄγκον (C_2H_5OH) (ἐπιτρέπεται νά περιέχει μεθυλαιθυλοκετόνη ἤ μεθανόλη ὡς μετουσιωτικό).

2.3.3. Μίγμα ἰσοπροπανόλης-νεροῦ (50/50 κατ' ὄγκον):

- 50 μέρη ὄγκου ἰσοπροπανόλης ($CH_3CHOH.CH_3$), καί
- 50 μέρη ὄγκου νεροῦ (2.3.1).

2.3.4. Διάλυμα ὄξινου ἀνθρακικοῦ ἀμμωνίου (60/40 κατ' ὄγκον): 0,3 mol NH_4HCO_3 σέ 1 000 ml μίγματος ἰσοπροπανόλης/νεροῦ, ἀποτελουμένου ἀπό 60 μέρη ὄγκου ἰσοπροπανόλης καί 40 μέρη ὄγκου νεροῦ (2.3.1).

2.3.5. Ἀνταλλάκτης κατιόντων (KAT), ἰσχυρά ὄξινος, ἀνθεκτικός στήν ἀλκοόλη (50-100 mesh).

2.3.6. Ἀνταλλάκτης ἀνιόντων (AAT), μακροπορώδης, Merck Lewatit, MP 7080 (70-150 mesh), ἤ ἰσοδύναμος.

2.3.7. Ὑδροχλωρικό ὀξύ (10 % HCl κατά βάρος).

2.3.8. Σφαιρική φιάλη 2 000 ml μέ κωνικό στόμιο άπό έσμυρισμένο γυαλί καί ψυκτήρα έπαναφοράς.

2.3.9. Χωνί διηθήσεως διαμέτρου 90 mm, πού νά μπορεί νά θερμαίνεται, γιά χάρτινους ήθμούς.

2.3.10. Φιάλη κενοΰ 2 000 ml.

2.3.11. Στήλες άνταλλακτών μέ θερμαντικό χιτώνα καί στρόφιγγα: έσωτερικός σωλήνας διαμέτρου 60 mm καί ΰψους 450 mm (σχήμα 4).

2.3.12. Ύδρόλουτρο.

2.3.13. Πυραντήριο κενοΰ.

2.3.14. Θερμοστάτης.

2.3.15. Περιστροφικός έξαερωτήρας.

2.4. Παρασκευή τοΰ έκχυλίσματος καί χωρισμός τών μή ίονικών δραστικών ούσιών

2.4.1. *Παρασκευή τοΰ έκχυλίσματος*

Ή ποσότητα τασιενεργών ούσιών πού άπαιτείται γιά τή δοκιμή τής βιοδιασπασιμότητας είναι περίπου 25 g BiAS.

Κατά τήν παρασκευή τών έκχυλισμάτων γιά τίς δοκιμές τής βιοδιασπασιμότητας ή χρησιμοποιουμένη ποσότητα τοΰ προϊόντος πρέπει νά περιορίζεται σέ 2 000 g τό πολύ. Γι' αύτό μπορεί νά χρειαστεί νά έπαναληφθεί πολλές φορές ή κατεργασία μέχρι νά προκύψει ποσότητα άρκετή γιά τή δοκιμή τής βιοδιασπασιμότητας. Ή πείρα έχει δείξει ότι μιά σειρά περιορισμένων έκχυλίσεων είναι προτιμότερη άπό τήν έκχύλιση μεγάλων ποσοτήτων.

2.4.2. *Άπομόνωση τών άλκοολοδιαλυτών συστατικών*

Προσθέτουμε 250 g τοΰ πρός άνάλυση άπορρυπαντικοΰ σέ 1 250 ml αίθανόλης καί φέρνουμε τό μίγμα στό σημείο βρασμοΰ· έπειτα τό άποστάζουμε σέ ψυκτήρα έπαναφοράς έπί μία ώρα, άναδεύοντάς το. Διηθοΰμε τό θερμό άλκοολικό διάλυμα άπό διηθητικό χωνί μέ μεγάλους πόρους, προθερμασμένο σέ θερμοκρασία 323 K (50 °C), μέ ίσχυρή άναρρόφηση. Πλένουμε τή φιάλη καί τό διηθητικό χωνί μέ περίπου 200 ml θερμή αίθανόλη. Περισυλλέγουμε τό διήθημα καί τό άπόπλυμα τοΰ ήθμοΰ σέ φιάλη κενοΰ.

Όταν τά πρός άνάλυση προϊόντα είναι πολτοί ή ύγρά, βεβαιωνόμαστε ότι τό δείγμα δέν περιέχει περισσότερα άπό 25 g άνιονικές τασιενεργούς ούσίες καί άπό 35 g σαπούνι. Έξατμίζουμε αύτό τό ζυγισμένο δείγμα ώσότου νά άποξηρανθεί τελείως. Διαλύουμε τό ύπόλειμμα σέ 500 ml αίθανόλης καί προχωροΰμε όπως παραπάνω.

Στήν περίπτωση σκόνης μέ χαμηλή φαινομένη πυκνότητα (< 300 g/l) συνιστάται ή αύξηση τής άναλογίας τής αίθανόλης κατά λόγο 20 : 1.

Έξατμίζουμε τό διήθημα τής αίθανόλης ώσότου νά άποξηρανθεί τελείως, κατά προτίμηση μέ τή βοήθεια περιστροφικοΰ έξαερωτήρα. Άν χρειάζεται μεγαλύτερη ποσότητα έκχυλίσματος, έπαναλαμβάνουμε τή διαδικασία. Διαλύουμε τό σύνολο τών ύπολειμμάτων σέ 5 000 ml μίγματος ίσοπροπανόλης/νεροΰ.

2.4.3. *Έτοιμασία τών στηλών άνταλλαγής ίόντων*

Στήλη άνταλλαγής κατιόντων

Θέτουμε 600 ml ρητίνη άνταλλαγής κατιόντων (2.3.5) σέ ποτήρι βρασμοΰ τών 3 000 ml, καί τή σκεπάζουμε προσθέτοντας 2 000 ml ύδροχλωρικό όξύ (2.3.7). Τό άφήνουμε νά ήρεμήσει τουλάχιστον δύο ώρες, άναδεύοντάς το περιοδικά. Άποχύνουμε τό όξύ καί μεταφέρουμε τή ρητίνη στή στήλη (2.3.11) μέ άπιονισμένο νερό. Ή στήλη πρέπει νά έχει πώμα άπό ύαλοβάμβακα. Πλένουμε τή στήλη μέ άπιονισμένο νερό, μέ παροχή 10-30 ml/min, ώσότου τό άπόπλυμα νά μήν περιέχει πιά χλώριο. Έκτοπίζουμε τό νερό μέ μίγμα 2 000 ml ίσοπροπανόλης/νεροΰ (2.3.3), μέ παροχή 10-30 ml/min. Ή στήλη άνταλλαγής είναι έτοιμη γιά χρήση.

Στήλη άνταλλαγής άνιόντων

Θέτουμε 600 ml ρητίνη άνταλλαγής άνιόντων (2.3.6) σέ ποτήρι βρασμοΰ καί τή σκεπάζουμε τελείως προσθέτοντας 2 000 ml άπιονισμένο νερό. Άφήνουμε τόν άνταλλάκτη νά φουσκώσει τουλάχιστον δύο ώρες. Μεταφέρουμε τή ρητίνη στή στήλη μέ άπιονισμένο νερό. Ή στήλη πρέπει νά έχει πώμα άπό ύαλοβάμβακα.

Πλένουμε τή στήλη μέ διάλυμα 0,3 M μονόξινου άνθρακικοΰ άμμωνίου (2.3.4) ώσπου νά φύγει τελείως τό χλώριο, πράγμα πού άπαιτεί περίπου 5 000 ml διάλυμα. Πλένουμε κατόπιν τή στήλη μέ 2 000 ml άπιονισμένο νερό. Έκτοπίζουμε τό νερό μέ μίγμα 2 000 ml ίσοπροπανόλης/νεροΰ (2.3.3), μέ παροχή 10-30 ml/min. Ή στήλη άνταλλαγής έχει τώρα μορφή OH καί είναι έτοιμη γιά χρήση.

2.4.4. *Διαδικασία άνταλλαγής ίόντων*

Συνδέουμε τίς στήλες άνταλλαγής έτσι ώστε ή στήλη άνταλλαγής τών κατιόντων νά βρίσκεται πάνω άπό τή στήλη άνταλλαγής τών άνιόντων. Φέρνουμε τίς στήλες σέ θερμοκρασία 323 K (50 °C) μέ τή βοήθεια θερμοστάτη. Θερμαίνουμε 5 000 ml τοΰ διαλύματος πού προέκυψε στό σημείο 2.4.2 στούς 333 K (60 °C) καί περνοΰμε τό διάλυμα μέσα άπό τήν όμάδα τών άνταλλακτών μέ ρυθμό ροής 20 ml/min. Πλένουμε τίς στήλες μέ θερμό μίγμα 1 000 ml ίσοπροπανόλης/νεροΰ (2.3.3).

Γιά νά παραλάβουμε τίς μή ίονικές τασιενεργούς ούσίες, περισυλλέγουμε τό έκλουσμα καί τό έκπλυμα τοΰ ήθμοΰ καί τά έξατμίζουμε ώστόσο νά άποξηρανθοΰν τελείως, κατά προτίμηση μέ τή βοήθεια περιστροφικοΰ έξαερωτήρα. Τό ύπόλειμμα περιέχει τήν BiAS. Προσθέτουμε άπιονισμένο νερό ώσπου νά έπιτευχθεί καθορισμένος όγκος καί μετροΰμε τήν περιεκτικότητα τοΰ συνόλου σέ BiAS, σύμφωνα μέ τήν παράγραφο 3.3, σέ ένα δείγμα. Τό διάλυμα χρησιμοποιείται ώς μητρικό διάλυμα τών μή ίονικών τασιενεργών ούσιών γιά τή δοκιμή τής βιοδιασπασιμότητας. Τό διάλυμα πρέπει νά διατηρείται σέ θερμοκρασία κατώτερη άπό 278 K (5 °C).

2.4.5. *Άναγέννηση τών άνταλλακτριών ρητινών*

Ό άνταλλάκτης τών κατιόντων πετιέται έπειτα άπό κάθε χρήση.

Άναγεννοΰμε τόν άνταλλάκτη τών άνιόντων περνώντας άπό τή στήλη διάλυμα περίπου 5 000-6 000 ml όξινου άνθρακικοΰ άμωνίου (2.3.4) μέ ρυθμό ροής περίπου 10 ml/min, ώσότου τό άπόρρυμα νά βγαίνει άπαλλαγμένο άπό άνιοτικές τασιενεργούς ούσίες (δοκιμή κυανοΰ τοΰ μεθυλενίου). Πλένουμε κατόπιν τόν άνταλλάκτη άνιόντων μέ μίγμα 2 000 ml ίσοπροπανόλης/νεροΰ (2.3.3). Ό άνταλλάκτης άνιόντων μπορεί καί πάλι νά χρησιμοποιηθεί.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΜΗ ΙΟΝΙΚΩΝ ΤΑΣΙΕΝΕΡΓΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΟΚΙΜΗ ΤΗΣ ΒΙΟΔΙΑΣΠΑΣΙΜΟΤΗΤΑΣ

3.1. Άρχή

Οί τασιενεργοί ούσίες συγκεντρώνονται καί άπομονώνονται μέ διάβαση ρεύματος άερίου («gas stripping»). Ή ποσότητα τής τασιενεργοΰ ούσίας στό χρησιμοποιούμενο δείγμα πρέπει νά είναι τής τάξεως τών 250-800 μg.

Ή συμπαρασυρόμενη τασιενεργός ούσία διαλύεται σέ όξεικό αίθυλεστέρα.

Άφοΰ διαχωριστοΰν οί φάσεις καί έξατμιστεί ό διαλύτης, ή μή ίονική τασιενεργός ούσία κατακρημνίζεται σέ ύδατικό διάλυμα μέ τή βοήθεια τοΰ τροποποιημένου άντιδραστηρίου τοΰ Dragendorff ($KBiI_4$ + $BaCl_2$ + παγόμορφο όξεικό όξύ).

Τό ίζημα διηθείται, πλένεται μέ παγόμορφο όξεικό όξύ καί διαλύεται σέ διάλυμα τρυγικοΰ άμμωνίου. Τό βισμούθιο πού ύπάρχει στό διάλυμα προσδιορίζεται ποτενσιομετρικά, μέ διάλυμα διθειοκαρβαμικής πυρρολιδίνης μέ pH 4-5, χρησιμοποιώντας ένδεικτικό ήλεκτρόδιο άπό στιλπνό λευκόχρυσο καί ήλεκτρόδιο άναφοράς καλομέλανος ή άργύρου/χλωριούχου άργύρου.

Ή μέθοδος έφαρμόζεται στίς μή ίονικές τασιενεργούς ούσίες πού περιέχουν 6-30 όμάδες όξειδίων άλκυλενίου.

Τό άποτέλεσμα τής δοσιμετρίας πολλαπλασιάζεται μέ τόν έμπειρικό συντελεστή 54, ώστε νά έκφράζει αύθαίρετα τά άποτελέσματα σέ έννεϋλοφαινόλη συμπυκνωμένη μέ 10 mol όξειδίου τοΰ αίθυλενίου (NP 10).

3.2. Άντιδραστήρια καί συσκευές

Τά άντιδραστήρια πρέπει νά παρασκευάζονται μέ άπιονισμένο νερό.

3.2.1. Καθαρός όξεικός αίθυλεστέρας, πρόσφατης άποστάξεως.

3.2.2. Μονόξινο άνθρακικό νάτριο ($NaHCO_3$) (άναλυτικό άντιδραστήριο)

3.2.3. Άραιό ύδροχλωρικό όξύ (HCl) (20 ml πυκνό ύδροχλωρικό όξύ (άναλυτικό άντιδραστήριο) άραιωμένο μέ νερό μέχρι 1 000 ml).

3.2.4. Μεθανόλη (άναλυτικό άντιδραστήριο), πρόσφατης άποστάξεως, φυλαγμένη σέ γυάλινη φιάλη.

3.2.5. Πορφυροΰν βρωμοκρεσόλης 0,1 g σέ 100 ml μεθανόλης.

3.2.6. Κατακρημνιστικό άντιδραστήριο: μίγμα 2 όγκων τοΰ διαλύματος A καί 1 όγκου τοΰ διαλύματος B. Τό μίγμα διατηρείται σέ φιάλη άπό σκοΰρο καστανό γυαλί καί μπορεί νά χρησιμοποιηθεί μέχρι μιά έβδομάδα μετά τήν παρασκευή του.

3.2.6.1. Διάλυμα A

Διαλύουμε 1,7 g βασικό νιτρικό βισμούθιο ($BiONO_3 \cdot H_2O$) (άναλυτικό άντιδραστήριο) σέ 20 ml παγόμορφο όξεικό όξύ καί συμπληρώνουμε μέ νερό ώς τά 100 ml. Διαλύουμε έπειτα 65 g ίωδιοΰχο κάλιο (άναλυτικό άντιδραστήριο) σέ 200 ml νερό. Άναμειγνύουμε τά δύο αύτά διαλύματα σέ όγκομετρική φιάλη τών 1 000 ml, προσθέτουμε 200 ml παγόμορφο όξεικό όξύ (3.2.7) καί συμπληρώνουμε μέ νερό ώς τά 1 000 ml.

3.2.6.2. Διάλυμα B

Διαλύουμε 290 g χλωριοΰχο βάριο ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) (άναλυτικό άντιδραστήριο) σέ 1 000 ml νερό.

3.2.7. Παγόμορφο όξεικό όξύ 99-100 % (χαμηλότερες συγκεντρώσεις δέν είναι κατάλληλες).

3.2.8. Διάλυμα τρυγικοΰ άμμωνίου: άναμειγνύουμε 12,4 g τρυγικό όξύ (άναλυτικό άντιδραστήριο) καί 12,4 ml ύδατικό διάλυμα άμμωνίας (άναλυτικό άντιδραστήριο) (d = 0,910 g/ml) καί συμπληρώνουμε μέ νερό ώς τά 1 000 ml (ή χρησιμοποιοΰμε ίσοδύναμη ποσότητα τρυγικοΰ άμμωνίου (άναλυτικό άντιδραστήριο)).

3.2.9. Διάλυμα άμμωνίας: άραιώνουμε 40 ml άμμωνίας (άναλυτικό άντιδραστήριο) (d = 0,910 g/ml) μέ νερό ώς τά 1 000 ml .

3.2.10 Όξεικό ρυθμιστικό διάλυμα: διαλύουμε 40 g στερεό ύδροξίδιο τοΰ νατρίου (άναλυτικό άντιδραστήριο) σέ 500 ml νερό σέ ποτήρι βρασμοΰ καί τό άφήνουμε νά κρυώσει. Προσθέτουμε 120 ml παγόμορφο όξεικό όξύ (3.2.7). Άναμειγνύουμε καλά, άφήνουμε νά κρυώσει καί μεταφέρουμε σέ όγκομετρική φιάλη 1 000 ml· συμπληρώνουμε ώς τά 1 000 ml μέ νερό.

3.2.11. Διάλυμα διθειοκαρβαμικής πυρρολιδίνης (καρβαμικό διάλυμα): διαλύουμε 103 mg μονονάτριο διθειοκαρβαμική πυρρολιδίνη ($C_5H_8NNaS.2H_2O$) σέ περίπου 500 ml νερό, προσθέτουμε 10 ml n-αμυλική άλκοόλη (άναλυτικό άντιδραστήριο) καί 0,5 g $NaHCO_3$ (άναλυτικό άντιδραστήριο) καί συμπληρώνουμε μέ νερό ώς τά 1 000 ml

3.2.12. Διάλυμα θειικοΰ χαλκοΰ (γιά τήν τιτλοδότηση τοΰ 3.2.11).

Πυκνό διάλυμα

Διαλύσουμε 1 249 g θειικοΰ χαλκοΰ (άναλυτικό άντιδραστήριο) $CuSO_4.5H_2O$) σέ 50 ml 0,5 M θειικοΰ όξέος καί συμπληρώνουμε μέ νερό ώς τά 1 000 ml.

Πρότυπο διάλυμα

Άναμειγνύουμε 50 ml πυκνό διάλυμα καί 10 ml 0,5 M H_2SO_4 καί συμπληρώνουμε μέ νερό ώς τά 1 000 ml.

3.2.13. Χλωριοΰχο νάτριο (άναλυτικό άντιδραστήριο).

3.2.14. Συσκευή έκχυλίσεως τών τασιενεργών ούσιών (βλ. σχήμα 5).

Ή διάμετρος τοΰ δίσκου άπό έσμυρισμένο γυαλί πρέπει νά είναι ίδια μέ τήν έσωτερική διάμετρο τοΰ κυλίνδρου.

3.2.15. Διαχωριστική χοάνη 250 ml.

3.2.16. Μαγνητικός άναδευτήρας μέ μαγνήτη 25-30 mm.

3.2.17. Κάψα διηθήσεως Gooch, μέ διάμετρο τής διάτρητης βάσεως 25 mm, τύπου G 4.

3.2.18. Κυκλικά φίλτρα άπό ίνες ύαλοβάμβακα· διάμετρος φίλτρου 27 mm, διάμετρος ίνών 0,5-1,5 μm.

3.2.19. Δύο φιάλες κενοΰ μέ στέλεχος καί έλαστικό περιλαίμιο, 500 ml καί 250 ml άντιστοίχως.

3.2.20. Ποτενσιόμετρο έγγραφής έφοδιασμένο μέ ένδεικτικό ήλεκτρόδιο άπό στιλπνό λευκόχρυσο καί ήλεκτρόδιο άναφοράς καλομέλανος, ή άργύρου/χλωριούχου άργύρου, πού νά έπιτρέπει κλίμακα μετρήσεως 250 mV, καί μέ αύτόματη προχοΐδα χωρητικότητος 20-25 ml, ή χειροκίνητη διάταξη.

3.3. Διαδικασία

3.3.1. *Συγκέντρωση καί διαχωρισμός τής τασιενεργοΰ ούσίας*

Διηθοΰμε τό ύδατικό δείγμα μέσα άπό χάρτινο ήθμό ποιοτικής αναλύσεως. Πετοΰμε τά πρώτα 100 ml τοΰ διηθήματος.

Θέτουμε στή συσκευή έκχυλίσεως, πού τήν έχουμε προηγουμένως ξεπλύνει μέ όξεικό αίθυλεστέρα, μετρημένη ποσότητα τοΰ δείγματος, πού νά περιέχει άπό 250-800 μg μή ίονικής τασιενεργοΰ ούσίας

Γιά καλύτερο διαχωρισμό, προσθέτουμε 100 g χλωριοΰχο νάτριο καί 5 g μονόξινο άνθρακικό νάτριο.

Ἂν ὁ ὄγκος τοῦ δείγματος ξεπερνᾶ τά 500 ml, προσθέτουμε τά ἅλατα αὐτά στή συσκευή διαχωρισμοῦ ὑπό στερεά μορφή καί τά διαλύουμε διοχετεύοντας ἄζωτο ἤ ἀέρα στή συσκευή

Ἂν χρησιμοποιοῦμε δεῖγμα μικρότερου ὄγκου, διαλύουμε τά ἅλατα σέ 400 ml νερό καί ἔπειτα τά προσθέτουμε στή συσκευή ἐκχυλίσεως

Προσθέτουμε νερό ὡσότου ἡ στάθμη νά φτάσει τόν πάνω κρουνό.

Προσθέτουμε μέ προσοχή 100 ml ὀξεικό αἰθυλεστέρα στήν ἐπιφάνεια τῆς ὑδατικῆς φάσεως. Γεμίζουμε τήν πλυστική φιάλη τῆς εἰσόδου τοῦ ἀερίου (ἀζώτου ἤ ἀέρα) ὡς τά δύο τρίτα μέ ὀξεικό αἰθυλεστέρα.

Διοχετεύουμε στή συσκευή ἀέριο μέ ρυθμό ροῆς 30-60 l/h· συνιστᾶται ἡ χρήση στροφομέτρου. Ὁ ρυθμός τοῦ ἀερισμοῦ πρέπει νά αὐξάνεται στήν ἀρχή προοδευτικά. Ἡ παροχή τοῦ ἀερίου ρυθμίζεται μέ τέτοιο τρόπο ὥστε οἱ φάσεις νά μένουν καλά χωρισμένες, ὥστε νά περιορίζεται στό ἐλάχιστο ἡ ἀνάμειξη τῶν δύο φάσεων καί ἡ διάλυση τοῦ ὀξεικοῦ αἰθυλεστέρα στό νερό. Διακόπτουμε τήν παροχή τοῦ ἀερίου ἔπειτα ἀπό πέντε λεπτά.

Ἂν ὁ ὄγκος τῆς ὀργανικῆς φάσεως μειώνεται κατά περισσότερο ἀπό 20 % λόγω διαλύσεως στό νερό, ἐπαναλαμβάνουμε τή διαδικασία μειώνοντας τήν παροχή τοῦ ἀερίου.

Χύνουμε τήν ὀργανική φάση σέ διαχωριστική χοάνη. Ξαναχύνουμε στή συσκευή ἐκχυλίσεως τό νερό πού προέρχεται ἀπό τήν ὑδατική φάση καί πού ἐνδεχομένως βρίσκεται στή διαχωριστική χοάνη· δέν πρέπει νά ὑπάρχουν περισσότερα ἀπό μερικά ml. Διηθοῦμε τή φάση τοῦ ὀξεικοῦ αἰθυλεστέρα μέσα ἀπό στεγνό χάρτινο ἠθμό ποιοτικῆς ἀναλύσεως σέ ποτήρι βρασμοῦ τῶν 250 ml.

Χύνουμε πάλι 100 ml ὀξεικό αἰθυλεστέρα στή συσκευή ἐκχυλίσεως καί διοχετεύουμε μέσα της ἄζωτο ἤ ἀέρα ἐπί πέντε λεπτά. Παροχετεύουμε τήν ὀργανική φάση στή διαχωριστική χοάνη πού χρησιμοποιήθηκε γιά τόν πρῶτο διαχωρισμό, πετοῦμε τήν ὑδατική φάση καί διηθοῦμε τήν ὀργανική φάση ἀπό τόν ἴδιο ἠθμό. Ξεπλένουμε τή διαχωριστική χοάνη καί τόν ἠθμό μέ 20 ml περίπου ὀξεικοῦ αἰθυλεστέρα. Ἐξατμίζουμε τό ἐκχύλισμα τοῦ ὀξεικοῦ αἰθυλεστέρα σέ ὑδρόλουτρο (ἑστία) μέχρι νά ἀποξηρανθεῖ τελείως, κατευθύνοντας ἐλαφρό ρεῦμα ἀέρος πρός τήν ἐπιφάνεια τοῦ διαλύματος, γιά νά ἐπιταχυνθεῖ ἡ ἐξάτμιση.

3.3.2. *Κατακρήμνιση καί διήθηση*

Διαλύουμε τό ξηρό ὑπόλειμμα πού προέκυψε ἀπό τό σημεῖο 3.3.1 σέ 5 ml μεθανόλης, προσθέτουμε 40 ml νερό καί 0,5 ml ἀραιό ὑδροχλωρικό ὀξύ (3.2.3) καί ἀναμειγνύουμε τό μίγμα μέ μαγνητικό ἀναδευτήρα.

Προσθέτουμε στό διάλυμα αὐτό 30 ml κατακρημνιστικό ἀντιδραστήριο (3.2.6) μέ ὀγκομετρικό κύλινδρο. Τό ἵζημα σχηματίζεται μέ ἀνάδευση. Ἀφοῦ ἀναδεύσουμε ἐπί δέκα λεπτά, ἀφήνουμε τό μίγμα ἀκίνητο τουλάχιστον λεπτά.

Διηθοῦμε τό μίγμα σέ κάψα διηθήσεως Gooch, τῆς ὁποίας ἡ βάση καλύπτεται μέ φίλτρο ἀπό ὑαλοβάμβακα. Πλένουμε ἔπειτα τό φίλτρο, ὑπό ἐλαφρή ἀναρροφητική ὑποπίεση, μέ 2 ml περίπου παγόμορφο ὀξεικό ὀξύ. Ἔπειτα πλένουμε καλά τό ποτήρι, τή μαγνητική ράβδο καί τήν κάψα μέ παγόμορφο ὀξεικό ὀξύ (40-50 ml περίπου). Δέν εἶναι ἀνάγκη νά μεταφερθεῖ ποσοτικά στό φίλτρο τό ἵζημα πού ἔχει προσκολληθεῖ στά τοιχώματα τοῦ ποτηριοῦ, γιατί τό διάλυμα τοῦ ἰζήματος πού προορίζεται γιά τήν τιτλοδότηση θά ξαναχυθεῖ στό ποτήρι, καί τό ἵζημα πού ἀπέμεινε θά ξαναδιαλυθεῖ.

3.3.3. *Διάλυση τοῦ ἰζήματος*

Διαλύουμε τό ἵζημα στή διηθητική κάψα προσθέτοντας ἐν θερμῷ (περίπου 353 K (80 °C)) διάλυμα τρυγικοῦ ἀμμωνίου (3.2.8) σέ τρία κλάσματα τῶν 10 ml. Ἀφήνουμε κάθε κλάσμα ἀκίνητο γιά λίγα λεπτά μέσα στήν κάψα προτοῦ τό διηθήσουμε στή φιάλη.

Χύνουμε τό περιεχόμενο τῆς φιάλης στό ποτήρι ὅπου ἔγινε ἡ κατακρήμνιση. Ξεπλένουμε τά τοιχώματα τοῦ ποτηριοῦ μέ 20 ml διάλυμα τρυγικοῦ ἀμμωνίου γιά νά διαλυθεῖ τό ὑπόλοιπο ἵζημα.

Πλένουμε ἐπιμελῶς τήν κάψα, τό στέλεχος καί τή φιάλη μέ 150-200 ml νερό, τό ὁποῖο καί ξαναχύνουμε στό ποτήρι πού χρησιμοποιήθηκε γιά τήν κατακρήμνιση.

3.3.4. *Τιτλοδότηση*

Ἀναδεύουμε τό διάλυμα μέ μαγνητικό ἀναδευτήρα (3.2.16), προσθέτουμε μερικές σταγόνες πορφυροῦ βρωμοκρεσόλης (3.2.5) καί προσθέτουμε τό ἀραιό διάλυμα τῆς ἀμμωνίας (3.2.9) ὥσπου νά προκύψει χρῶμα βιολετί (τό διάλυμα εἶναι ἐλαφρά ὄξινο λόγω τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος πού ἀπέμεινε ἀπό τό ξέπλυμα).

Προσθέτουμε ἔπειτα 10 ml ὀξεικό ρυθμιστικό διάλυμα (3.2.10), βυθίζουμε τά ἠλεκτρόδια στό διάλυμα καί τιτλοδοτοῦμε ποτενσιομετρικῶς μέ τό καρβαμικό διάλυμα ὡς πρότυπο (3.2.11). κατά τήν τιτλοδότηση, τό ράμφος τῆς προχοΐδας πρέπει νά εἶναι μέσα στό διάλυμα. Ἡ ταχύτητα τῆς τιτλοδοτήσεως δέν πρέπει νά ξεπερνᾶ τά 2 ml/min.

Τό σημεῖο ἰσοδυναμίας εἶναι ἡ τομή τῶν ἐφαπτομένων τῶν δύο τμημάτων τῆς καμπύλης τοῦ δυναμικοῦ. Σέ μερικές περιπτώσεις θά διαπιστωθεῖ ὅτι ἡ καμπή τῆς καμπύλης τοῦ δυναμικοῦ πλαταίνει, πράγμα πού θεραπεύεται μέ τόν ἐπιμελή καθαρισμό τοῦ ἠλεκτροδίου λευκοχρύσου (γυάλισμα μέ σμυριδόχαρτο).

3.3.5. *Λευκή δοσιμετρία*

Ταυτόχρονα, κάνουμε μιά λευκή δοσιμετρία, ἐπαναλαμβάνοντας ὁλόκληρη τή διαδικασία, μέ 5 ml μεθανόλη καί 40 ml νερό, σύμφωνα μέ τίς ὁδηγίες τοῦ σημείου 3.3.2. Ἡ λευκή δοσιμετρία πρέπει νά μένει κατώτερη ἀπό 1 ml· ἀλλιῶς εἶναι ὕποπτη ἡ καθαρότητα τῶν ἀντιδραστηρίων (3.2.3, 3.2.7, 3.2.8, 3.2.9, 3.2.10), καί ἰδιαίτερα ἡ περιεκτικότητά τους σέ βαριά μέταλλα, καί πρέπει νά ἀντικατασταθοῦν. Στόν ὑπολογισμό τῶν ἀποτελεσμάτων πρέπει νά ληφθεῖ ὑπόψη ἡ λευκή δοσιμετρία.

3.3.6. *Ἔλεγχος τοῦ συντελεστῆ τοῦ καρβαμικοῦ διαλύματος*

Ὑπολογίζουμε καθημερινά τόν συντελεστή πού ἀντιστοιχεῖ στό καρβαμικό διάλυμα πρίν τή χρησιμοποίησή του. Γιά τό σκοπό αὐτόν, δοσιμετροῦμε 10 ml ἀπό τό πρότυπο διάλυμα θειικοῦ χαλκοῦ (3.2.12) μέ τό καρβαμικό διάλυμα, ἀφοῦ προσθέσουμε 100 ml νερό καί 10 ml ὀξεικό ρυθμιστικό διάλυμα (3.2.10). Ἂν ἡ χρησιμοποιουμένη ποσότητα εἶναι «a» ml, ὁ συντελεστής f καθορίζεται ὡς ἑξῆς:

$$f = \frac{10}{a}$$

καί ὅλα τά ἀποτελέσματα τῶν δοσιμετριῶν πολλαπλασιάζονται μ' αὐτόν τόν συντελεστή.

3.4. **Ὑπολογισμός τῶν ἀποτελεσμάτων**

Κάθε μή ἰονική τασιενεργός οὐσία ἔχει τόν δικό της συντελεστή, ἀνάλογα μέ τή σύνθεσή της, ἰδίως ἀνάλογα μέ τό μῆκος τῆς ἁλυσίδας τῶν ἀλκενοξειδίων. Οἱ συγκεντρώσεις τῶν μή ἰονικῶν τασιενεργῶν οὐσιῶν ἐκφράζονται σέ σχέση μέ μιά οὐσία ἀναφορᾶς, μιά ἐννεϋλοφαινόλη μέ 10 μονάδες αἰθυλενοξειδίου (NP 10), γιά τήν ὁποία ὁ συντελεστής μετατροπῆς ἰσοῦται μέ 0,054.

Ἡ ποσότητα τῆς τασιενεργοῦ οὐσίας πού περιέχει τό δεῖγμα ἐκφράζεται μέ τή βοήθεια αὐτοῦ τοῦ συντελεστῆ, ὡς ἑξῆς:

$(b-c) \cdot f \cdot 0{,}054$ = mg μή ἰονικῆς τασιενεργοῦ οὐσίας ὑπό μορφή mg ἰσοδυνάμου NP 10

ὅπου:

b = ὄγκος τοῦ καρβαμικοῦ διαλύματος πού χρησιμοποιήθηκε γιά τό δεῖγμα (ml),

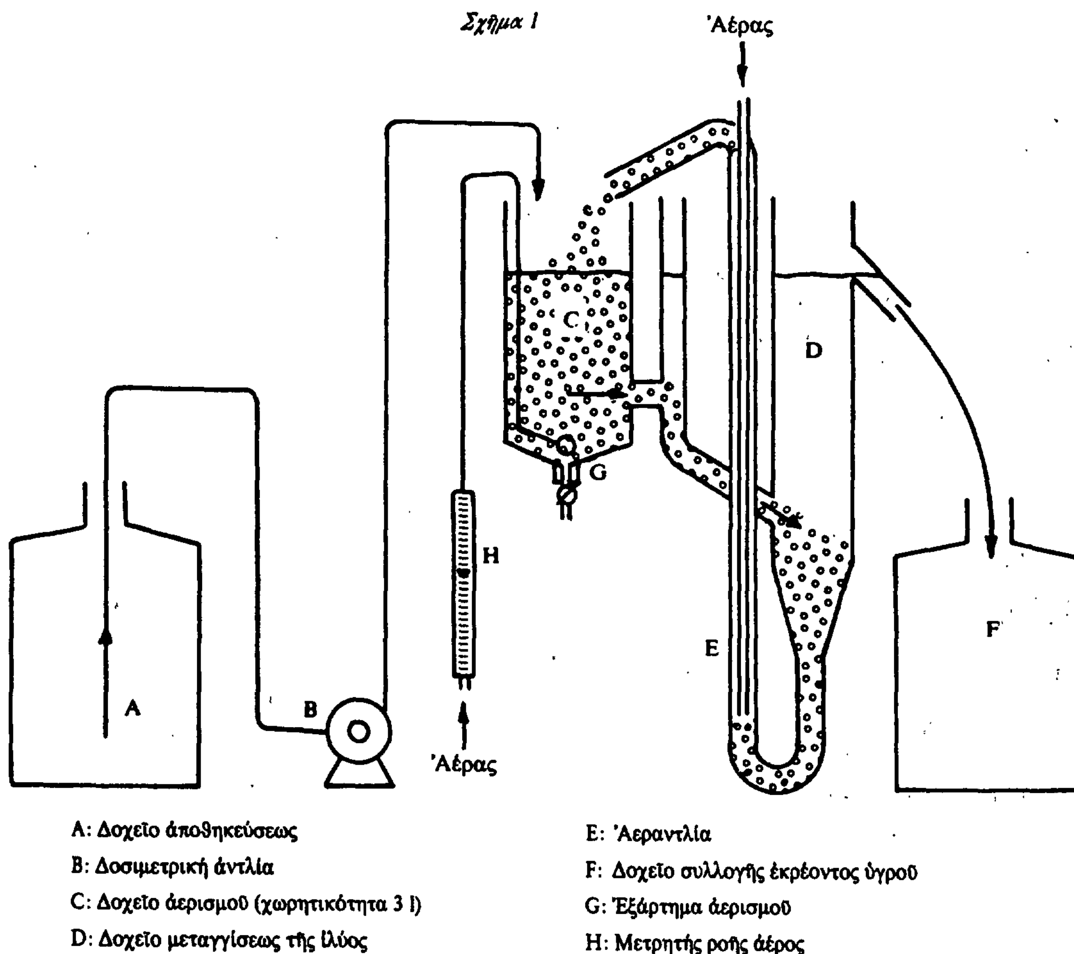
c = ὄγκος τοῦ καρβαμικοῦ διαλύματος πού χρησιμοποιήθηκε γιά τή λευκή δοσιμετρία (ml),

f = συντελεστής τοῦ καρβαμικοῦ διαλύματος.

3.5. **Ἔκφραση τῶν ἀποτελεσμάτων**

Τά ἀποτελέσματα ἐκφράζονται σέ mg/l ὑπό μορφή ἰσοδυνάμου NP 10 μέ ἀκρίβεια 0,1 mg.

Σχῆμα 1



A: Δοχεῖο ἀποθηκεύσεως

B: Δοσιμετρική ἀντλία

C: Δοχεῖο ἀερισμοῦ (χωρητικότητα 3 l)

D: Δοχεῖο μεταγγίσεως τῆς ἰλύος

E: Ἀεραντλία

F: Δοχεῖο συλλογῆς ἐκρέοντος ὑγροῦ

G: Ἐξάρτημα ἀερισμοῦ

H: Μετρητής ροῆς ἀέρος

Σχῆμα 2

Στάθμη ὑγροῦ

3 λίτρα

Σκληρό χλωριοῦχο πολυβινύλιο

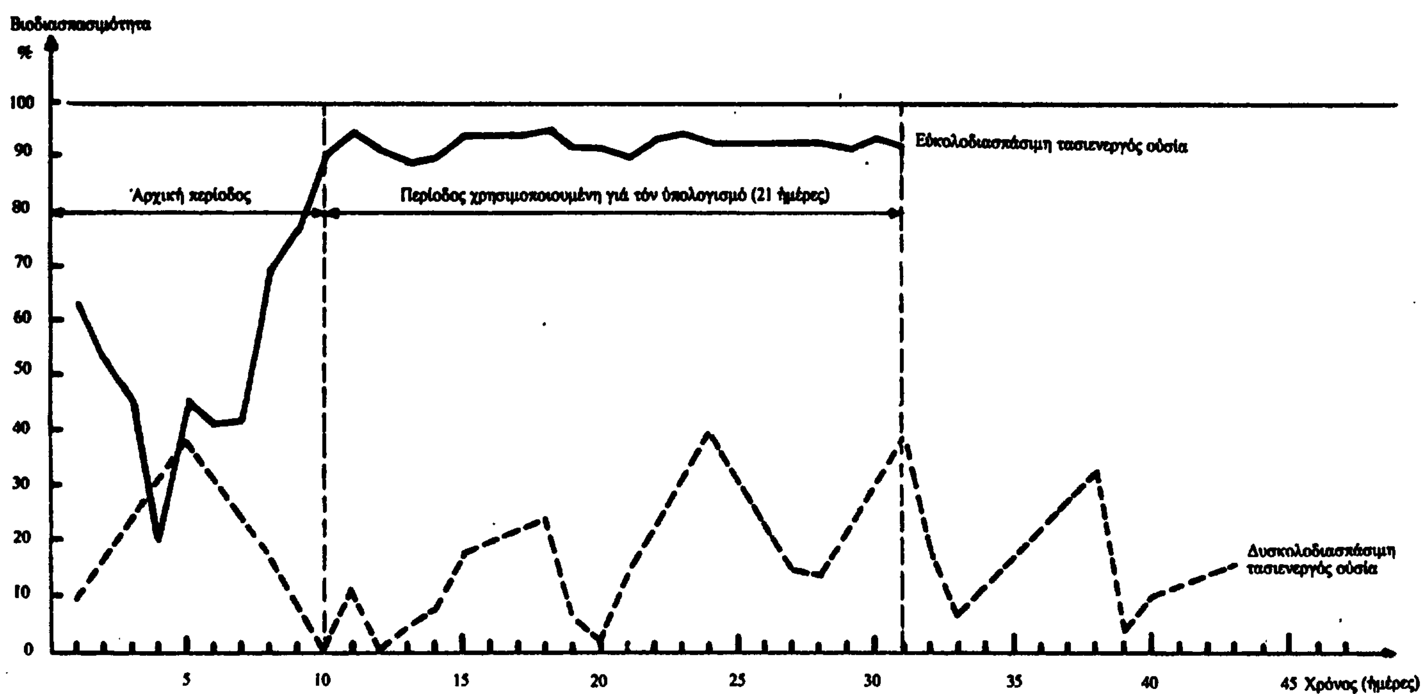
Σκληρό χλωριοῦχο πολυβινύλιο

Ὑλικό:
Γυαλί ἤ πλαστικό ὑλικό ἀνθεκτικό στό νερό
(π. χ. σκληρό χλωριοῦχο πολυβινύλιο)

(Διαστάσεις σέ mm)

Σχῆμα 3

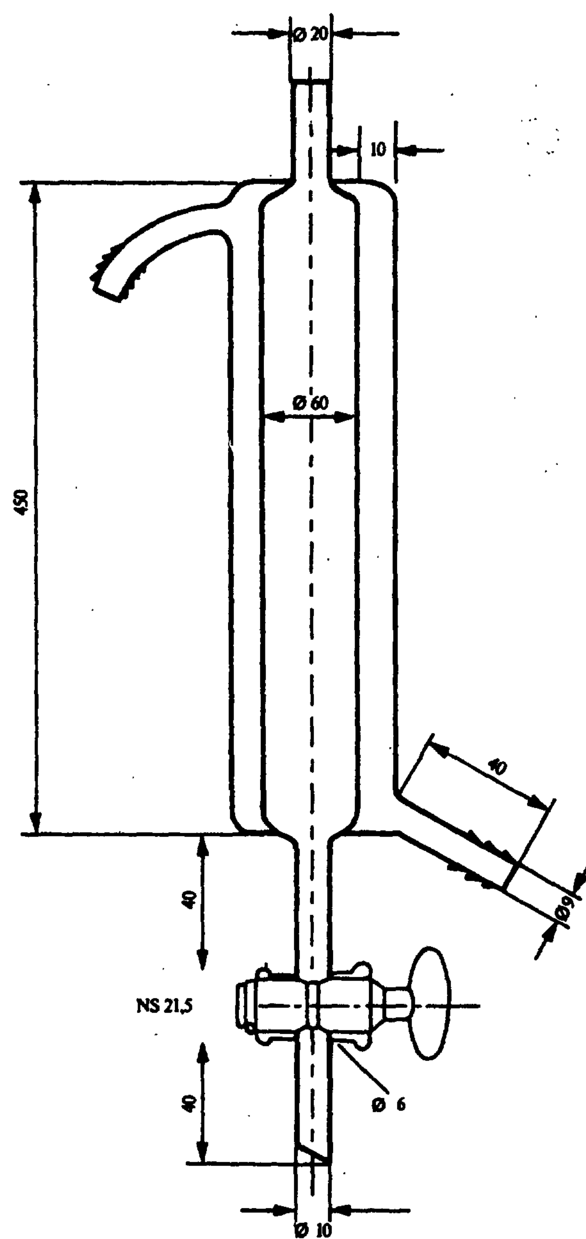
Ὑπολογισμός τῆς βιοδιασπασιμότητας — Δυναμική δοκιμή προσομοιώσεως



Σχῆμα 4

Θερμαινόμενη στήλη ἀνταλλαγῆς

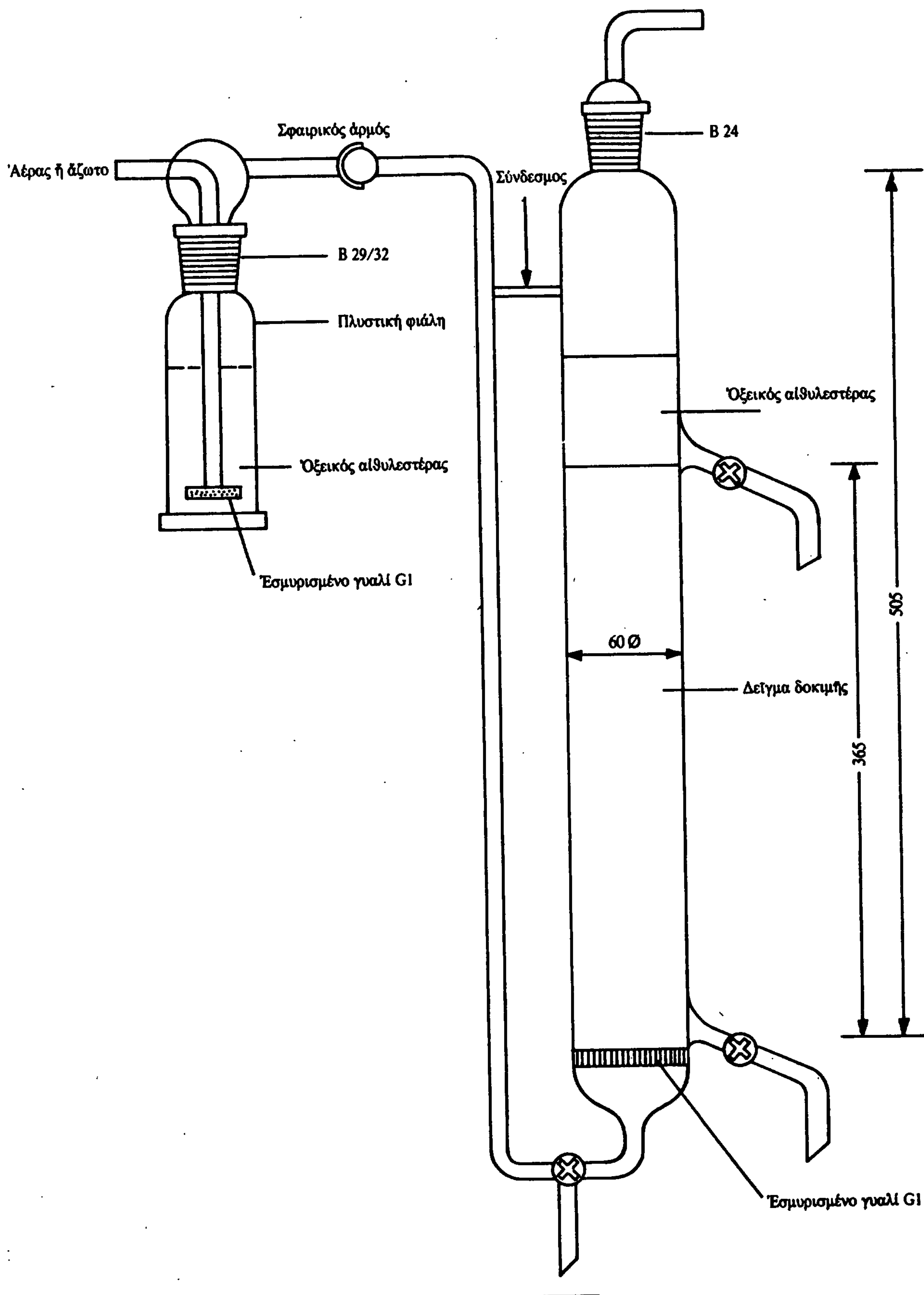
(Διαστάσεις σέ mm)



Σχήμα 5

Συσκευή έκχυλίσεως τασιενεργών ουσιών

(Διαστάσεις σέ mm)



Άρθρο 8.

Η απόφαση αυτή αρχίζει να ισχύει από τη δημοσίευσή της στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως. Από την ίδια ημερομηνία καταργείται το Π.Δ. 446/83 καθώς και κάθε άλλη διάταξη που αντίκειται σ' αυτήν.

Ο Πρόεδρος
ΣΤ. ΧΑΤΖΗΓΙΑΝΝΑΚΟΣ

Ο Γραμματέας κ.α.α.
ΕΛΕΝΗ ΚΑΤΣΟΥΛΗ

Τα Μέλη

Ζωή Ξενάκη - Βαρλά, Π. Κώττης, Ευάγγ. Τσιγαρίδας, Διον. Φραγκάτος, Αθ. Κουτίνας.

Εγκρίνουμε την παραπάνω απόφαση του Ανωτάτου Χημικού Συμβουλίου καθώς και τη δημοσίευσή της στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως και ορίζουμε ότι θα αρχίσει η ισχύς της από την ημέρα που θα δημοσιευθεί.

Η απόφαση αυτή να δημοσιευθεί στην Εφημερίδα της Κυβερνήσεως.

Αθήνα, 27 Μαΐου 1986

ΟΙ ΥΠΟΥΡΓΟΙ

ΥΦ)ΓΟΣ ΕΘΝ. ΟΙΚΟΝΟΜΙΑΣ
ΓΙΑΝΝΟΣ ΠΑΠΑΝΤΩΝΙΟΥ

ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΩΝ
ΔΗΜΗΤΡΗΣ ΤΣΟΒΟΛΑΣ